

# **Patents Index (CTPI) in English**

Boolean Search | Patent Number Search | Field search

## **200300786 -- Patent Information**

|                     |  |                    |                    |
|---------------------|--|--------------------|--------------------|
| Publication Number  | 200300786  |                    |                    |
| Title               | Coating composition for forming low-refractive index thin layers   |                    |                    |
| Patent type         | A  |                    |                    |
| Date of Publication | 2003/6/16  |                    |                    |
| Application Number  | 091136165  |                    |                    |
| Filing Date         | 2002/12/13   |                    |                    |
| IPC                 | C09D183/04   |                    |                    |
| Inventor            | <b>SASAKI, YORO(JP)</b><br><b>HANAHATA, HIROYUKI(JP)</b><br><b>IOKA, TAKAAKI(JP)</b>   |                    |                    |
| Priority            | Country  | Application Number | Priority Date      |
|                     | JP   | 20010381084        | 2001/12/14         |
|                     | JP   | 20020045098        | 2002/02/21         |
| Applicant           | Name   | Country            | Individual/Company |
|                     | ASAHI CHEMICAL IND. CO., LTD.  | JP                 | Company            |
| Abstract            | <p>A coating composition comprising (A) a fluid silica precursor obtained by polycondensation of at least one alkoxysilane through hydrolysis in the presence of an acid catalyst, (B) a basic compound containing at least one from groups of basic hydroxyl groups and basic nitrogen atoms, which forms a 0.1N aqueous solution having a pH of 11 or above and exhibits a vapor pressure of 1.3kPa or below at 100 DEG C, and (C) an organic compound which has a boiling point of 100 DEG C or above and is compatible with the fluid silica precursor (A), characterized in that the amount of the basic compound (B) (in terms of the total molar amount of basic hydroxyl groups and basic nitrogen atoms ) is 0.0015 to 0.5 mol per mol of Si contained in the precursor (A). This</p> |                    |                    |

composition can form, on a substrate, a porous silica thin layer having a low refractive index, a high light transmittance, and high strengths.

|      |                |
|------|----------------|
| 申請日期 | 91 年 12 月 13 日 |
| 案 號  | 91136165       |
| 類 別  | CIV (S)/C4     |

A4  
C4

200300786

(以上各欄由本局填註)

| 發明專利說明書      |               |   |
|--------------|---------------|---|
| 一、發明<br>新穎名稱 | 中 文           | 形成低折射率薄膜用途佈組成物  |
|              | 英 文           |   |
| 二、發明人<br>創作  | 姓 名           | (1) 佐佐木洋朗<br>(2) 花畑博之<br>(3) 井岡崇明                     |
|              | 國 籍           | (1) 日本國靜岡縣富士市今泉三七七四-二三                                |
|              | 住、居所          | (2) 日本國靜岡縣靜岡市瓦場町五〇-三〇五<br><br>(3) 日本國靜岡縣富士市宮島一〇七-一七番地 |
| 三、申請人        | 姓 名<br>(名稱)   | (1) 旭化成股份有限公司<br>旭化成株式會社                              |
|              | 國 籍           | (1) 日本  |
|              | 住、居所<br>(事務所) | (1) 日本國大阪府大阪市北區堂島浜一丁目二番六號                             |
|              | 代 表 人<br>姓 名  | (1) 山本一元  |

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝

訂

線

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS) A4 規格 (210×297公釐)

FREE

(由本局填寫)

|           |
|-----------|
| 承辦人代碼：    |
| 大 類：      |
| I P C 分類： |

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利,申請日期：

案號：

, ☐有 ☐無主張優先權日本  
日本2001 年 12 月 14 日  
2002 年 2 月 21 日2001-381084  
2002-045098☒有主張優先權  
☒有主張優先權

有關微生物已寄存於：

, 寄存日期：

, 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

FREE

四、中文發明摘要(發明之名稱：

形成低折射率薄膜用塗佈組成物)

本發明揭示一種組成物，其特徵為包含(A)至少一種的烷氧基矽烷於酸觸媒存在下，進行水解縮聚合所得之流動性二氧化矽前驅物、

(B)具有至少一種選自鹼性羥基及鹼性氮原子所成群之鹼性化合物，但，該鹼性化合物(B)的0.1N的水溶液的pH為11以上，且該鹼性化合物(B)的100℃下之蒸氣壓為1.3kPa以下，及

(C)包含沸點為100℃以上，與該流動性二氧化矽前驅物(A)相溶之有機化合物的塗佈組成物，

該鹼性化合物(B)的量，換算成與該鹼性化合物(B)中的該鹼性羥基及鹼性氮原子的總莫耳量時，對1莫耳的該流動性二氧化矽前驅物(A)中的矽原子而言為0.0015~0.5莫耳。

英文發明摘要(發明之名稱：

)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

# FREE

- (一)、本案指定代表圖為：第 1 圖  
(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

## 五、發明說明 ( 1 )

## 發明所屬技術領域

本發明係關於一種形成低折射率薄膜用塗佈組成物。更詳細而言，本發明係關於一種組成物，其特徵為包含特定烷氧基矽烷於酸觸媒存在下，進行水解縮聚合所得之流動性二氧化矽前驅物 (A)、具有鹼性羥基及/或鹼性氮原子之鹼性化合物，0.1N 的水溶液形式下之 pH 為 11 以上，且 100℃ 下之蒸氣壓為 1.3kPa 以下之鹼性化合物 (B)、及沸點為 100℃ 以上，與該流動性二氧化矽前驅物 (A) 相溶之有機化合物 (C) 的塗佈組成物，該鹼性化合物 (B) 的量，換算成與該鹼性化合物 (B) 中的該鹼性羥基及鹼性氮原子的總莫耳量時，對 1 莫耳的該流動性二氧化矽前驅物 (A) 中的矽原子而言為 0.0015~0.5 莫耳。本發明又關於由該塗佈組成物中所得之多孔性二氧化矽薄膜。本發明的多孔性二氧化矽薄膜因具有低折射率、高光透過率性、且高強度故可適用於反射防止膜。

## 先前技術

使用於光學零件或眼鏡等鏡片、顯示裝製的螢幕等之被覆的防止反射膜，已知有單層或複數層所成者。單層及 2 層所成者，因殘存反射率較大，以折射率相異的 3 層重疊者為佳。然而，疊層 3 層時，即使使用真空蒸著法、浸漬塗佈法等公知方法，其較為繁雜而有生產性低之缺點。

其中，嘗試以單層膜減低反射率的方法，一般而言，已知基板的折射率為  $n_1$ ，單層膜的折射率為  $n$  時之反射率  $R$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(2)

爲， $n_1 > n$  時，極小值爲  $(n_1 - n^2)^2 / (n_1 + n^2)^2$ 。該反射率  $R$  於， $n^2 = n_1$  時，即， $n = (n_1)^{1/2}$  時成爲最小係數，故單層膜的折射率  $n$  越接近  $(n_1)^{1/2}$  反射率  $R$  越小。且，一般光透過性光學基板爲玻璃 ( $n_1 = 1.52$  程度) 或聚甲基甲基丙烯酸酯 ( $n_1 = 1.49$  程度)、聚對苯二甲酸乙二酯 ( $n_1 = 1.54$  程度)、三丙炔纖維素 ( $n_1 = 1.49$  程度)，故單層膜的目標折射率  $n$  爲  $1.22 \sim 1.24$ 。因此，以單層膜來降低反射率時，該單層膜的折射率不限於  $1.22 \sim 1.24$  以更低折射率者爲佳。

二氧化矽具有優良的較廣波長範圍下之光透過性，且折射率約  $1.45$  之較低折射率材料。導入空隙至該二氧化矽中形成多孔性二氧化矽，可得到顯示更低折射率的材料。

作爲使用多孔性二氧化矽微粒子製造低折射率的多孔性二氧化矽薄膜之方法，已知有如下述之方法。

(1) 預先調製出多孔性二氧化矽微粒子，使用黏合劑固定於基板上，該多孔性二氧化矽微粒子因介黏合劑結合而形成具有多孔構造之薄膜，其可降低折射率之方法 (日本國特開平 3-78946 號公報、日本國特開平 6-345487 號公報、日本國特開平 7-48527 號公報)。

(2) 製造二氧化矽微粒子溶膠 (含有多數矽烷醇基，而縮合度較爲低者) 所成薄膜中，硬化時藉由二氧化矽微粒子溶膠成長爲多孔性二氧化矽微粒子，而將空隙於微粒子間 (日本國特開 2001-115028 號公報)。

(3) 調製含有多孔性二氧化矽微粒子之複數成分所成薄膜時，利用硬化時這成分的收縮率差導入空隙的方法 (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製



## 五、發明說明 ( 3 )

日本國特開昭 62-17044 號公報、日本國特開平 6-299091、  
日本國特開平 8-319109 號公報)。

但，上述 (1) ~ (3) 的方法中有下列方法，欲具有  
粒子間的黏著性或與光學基板間的黏著性而能發揮其強度  
，必須添加黏合劑，故有無法提高空隙率，無法得到低折  
射率 (低反射率) 的薄膜之問題。上述 (2) 的方法中，欲  
求得必要的空隙率，必須於高溫硬化條件下提昇縮合度且  
提高粒子的收縮率，故有著熱變形溫度較低之光學薄片基  
板或光學薄膜基板上無法製造出充分強度 (鉛筆硬度或與  
基板之黏接強度) 的膜。上述 (3) 的方法中，雖使用藉由  
酸觸媒調製之鏈狀二氧化矽聚合物與藉由鹼性觸媒調製之  
多孔性二氧化矽微粒子作為 2 成分，欲提高空隙率，除收  
縮率之差以外，多孔性二氧化矽粒子的含有率必須提高，  
其結果，有著不能忽視經由這些粒子的光散射，會使光透  
明性惡化之問題 (霧值超過 1)。

由上可知，上述 (1) ~ (3) 的方法中，有著光學薄  
膜基板或光學薄片基板尚無法製造出低折射率、高光透過  
性、高強度之多孔性二氧化矽薄膜的問題。

另一方面，不使用多孔性二氧化矽微粒子，且可製造  
高光透過性之多孔性二氧化矽薄膜之方法，已知有下述方  
法。

(4) 調製含有烷氧基二氧化矽或烷氧基二氧化矽的水  
解縮聚合物之複數成分所成的薄膜時，經由萃取上述烷氧  
基二氧化矽或烷氧基二氧化矽的水解縮聚合物以外之至少

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 4 )

一種成分，進而將均質、比光波長尺寸還小的孔徑之空隙導入薄膜層中的方法已揭示於（日本國特開平 1-312501 號公報（對應美國專利第 5116644 號、美國專利第 5181142 號）、日本國特開平 3-199043 號公報、日本國特開平 7-140302 號公報、日本國特開平 10-158012 號公報等）。

上述 (4) 的方法所揭示的上述專利文獻中，日本國特開平 3-199043 號公報中雖揭示，將單烷基三烷氧基二氧化矽、聚醚及溶劑（水、乙醇、1-丁醇的混合溶劑）所成的塗布液塗布於基板上得到薄膜，硬化薄膜後，薄膜中的聚醚以乙醇溶出，使其多孔化的方法，此時因使用無機酸或有機酸作為硬化促進觸媒，會有成膜中無法得到充分的硬化度，其強度不充分，於萃取聚醚時薄膜會因膨脹而引起由基板之剝離的問題。

日本國特開平 7-140302 號公報中，前段於無觸媒條件下經水解縮合烷氧基二氧化矽，鏈狀二氧化矽聚合物成分較少，故即使於後段添加鹼性觸媒進行硬化亦無法形成強固的 3 次元之二氧化矽網路，強度未充分，萃取出開孔材料進行乾燥時，收縮多孔性膜使其折射率不充分。

且，本發明者的研究係為，上述方法中於前段亦使用鹼性觸媒時，多孔性二氧化矽例子會成長，但因未含鏈狀二氧化矽聚合物，無法與開孔材料形成均質的二氧化矽/開孔材料複合體，即使進行萃取處理，因成長的多孔性二氧化矽粒子引起散射而使光透過率低。且亦有塗佈前沈澱析出物的狀況（參考本案比較例 8）。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 五、發明說明 ( 5 )

於日本國特開平 10-158012 號公報中揭示，烷氧基二氧化矽的水解縮合於酸觸媒下進行，繼續添加氨水作為鹼性硬化觸媒得到組成物，然而，使用該組成物於光學薄片基板或光學薄膜基板上形成多孔性二氧化矽薄膜時，因鹼性觸媒的揮發使得薄膜中的鹼性觸媒濃度會下降，故無法得到充分的縮合度，且於萃取聚合物開孔材料（具有醯胺鍵結的有機聚合物）時，會引起二氧化矽由基板的剝離，或乾燥後收縮，無法得到低折射率的薄膜。如此的薄膜無具有防止反射效果。

如上述，先前方法中無法得到低折射率、高光透過性、且高強度的多孔性二氧化矽薄膜。因此開發低折射率、高光透過性、且高強度多孔性二氧化矽薄膜呈為一種需求。

## 發明內容

如此狀況下，本發明者欲開發具有優良低折射率、高光透過性、且高強度的多孔性二氧化矽薄膜，做詳細重複研究，其結果意外發現一種組成物，其特徵為包含特定烷氧基矽烷於酸觸媒存在下，進行水解縮聚合所得之流動性二氧化矽前驅物（A）、具有鹼性羥基及/或鹼性氮原子之鹼性化合物，0.1N 的水溶液形式下之 pH 為 11 以上，且 100℃ 下之蒸氣壓為 1.3kPa 以下之鹼性化合物（B）、及沸點為 100℃ 以上，與含有該流動性二氧化矽前驅物（A）相溶之有機化合物（C）的塗佈組成物，該鹼性化合物（B）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

結

## 五、發明說明 ( 6 )

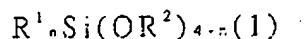
的量，換算成與該鹼性化合物 ( B ) 中的該鹼性羥基及鹼性氮原子的總莫耳量時，對 1 莫耳的該流動性二氧化矽前驅物 ( A ) 中的矽原子而言為 0.0015 ~ 0.5 莫耳者，使用該組成物可得到具有上述優良的多孔性二氧化矽薄膜。基於此見解完成本發明。

因此，本發明的目的之一為提供一種製造具有低折射率、高光透過性、且高強度的多孔性二氧化矽薄膜時的塗佈組成物。

本發明的另一目的為提供一種使用該塗佈組成物所得之具有低折射率、高光透過性、且高強度的多孔性二氧化矽薄膜。

本發明的上述及其他個目的、各特徵其各利益，可參照圖面由以下詳細說明及申請專利範圍所記載內容可明瞭。

本發明即為提供一種組成物，其特徵為包含 ( A ) 至少一種選自下述式 ( 1 )：



( 式中，各  $R^1$  分別獨立表示氫原子、碳數 1 ~ 10 的烷基、碳數 6 ~ 10 的芳基、乙烯基、具有乙烯基的碳數 3 ~ 10 的有機基、( 甲基 ) 丙烯醯基之碳數 4 ~ 10 的有機基或具有環氧基的碳數 3 ~ 10 的有機基，各  $R^2$  分別獨立表示碳數 1 ~ 6 的烷基，n 表示 0 ~ 2 的整數 )

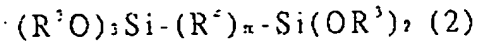
( 請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁 )

裝

訂

## 五、發明說明 ( 7 )

所表示的第一烷氧基矽烷類，及下述式 ( 2 )：



(式中，各  $R^3$  分別獨立表示碳數 1~6 的烷基， $R^4$  表示碳數 1~6 的伸烷基或碳數 6~10 的伸芳基， $m$  表示 0 或 1)

所表示的第二烷氧基矽烷類所成群之烷氧基矽烷於酸觸媒存在下進行水解縮聚合所得之流動性二氧化矽前驅物

(B) 具有至少一種選自鹼性羥基及鹼性氮原子所成群之鹼性化合物，但，該鹼性化合物 (B) 的 0.1N 的水溶液的 pH 為 11 以上，且該鹼性化合物 (B) 的 100℃ 下之蒸氣壓為 1.3kPa 以下，及

(C) 包含沸點為 100℃ 以上，與該流動性二氧化矽前驅物 (A) 相溶之有機化合物的塗佈組成物，

該鹼性化合物 (B) 的量，換算成與該鹼性化合物 (B) 中的該鹼性羥基及鹼性氮原子的總莫耳量時，對 1 莫耳的該流動性二氧化矽前驅物 (A) 中的矽原子而言為 0.0015 ~ 0.5 莫耳。

欲更能瞭解本發明，以下列舉本發明的基本特徵及較佳各型態。

1. 一種組成物，其特徵為包含 (A) 至少一種選自下述式 (1)：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

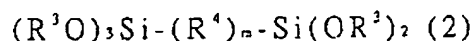
訂

## 五、發明說明 ( 8 )



(式中，各  $R^1$  分別獨立表示氫原子、碳數 1~10 的烷基、碳數 6~10 的芳基、乙烯基、具有乙烯基的碳數 3~10 的有機基、(甲基)丙烯醯基之碳數 4~10 的有機基或具有環氧基的碳數 3~10 的有機基，各  $R^2$  分別獨立表示碳數 1~6 的烷基， $n$  表示 0~2 的整數)

所表示的第一烷氧基矽烷類、及下述式 (2)：



(式中，各  $R^3$  分別獨立表示碳數 1~6 的烷基、 $R^4$  表示碳數 1~6 的伸烷基或碳數 6~10 的伸芳基， $m$  表示 0 或 1)

所表示的第二烷氧基矽烷類所成群之烷氧基矽烷於酸觸媒存在下進行水解縮聚合所得之流動性二氧化矽前驅物

(B) 具有至少一種選自鹼性羥基及鹼性氮原子所成群之鹼性化合物，但，該鹼性化合物 (B) 的 0.1N 的水溶液的 pH 為 11 以上，且該鹼性化合物 (B) 的 100℃ 下之蒸氣壓為 1.3kPa 以下，及

(C) 包含沸點為 100℃ 以上，與該流動性二氧化矽前驅物 (A) 相溶之有機化合物的塗佈組成物，

該鹼性化合物 (B) 的量，換算成與該鹼性化合物 (B) 中的該鹼性羥基及鹼性氮原子的總莫耳量時，對 1 莫耳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 9 )

的該流動性二氧化矽前驅物 ( A ) 中的矽原子而言為 0.0015 ~ 0.5 莫耳。

2. 如第 1 項之塗佈組成物，其中該流動性二氧化矽前驅物 ( A ) 的重量平均分子量為 1,500~200,000。

3. 如第 1 項之塗佈組成物，其中該有機化合物 ( C ) 為具有至少一種選自醚基、酯基、羰基、羧基、碳酸酯基、醯胺基及羥基所成群之極性基者。

4. 如第 3 項之塗佈組成物，其中該化合物 ( C ) 為分子內具有至少 3 個羥基之多元醇或醣類，或至少一個該多元醇或醣類的羥基，經酯化所得之酯。

5. 如第 4 項之塗佈組成物，其中多元醇、糖或酯之該有機化合物 ( C ) 中，對碳之氧的原子比為 0.5 以上者。

6. 如第 3 項之塗佈組成物，其中該有機化合物 ( C ) 為至少一種選自聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚醯胺、纖維素、聚乙烯醇、聚乙烯醚、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯醯胺及聚丙烯酸所成群之聚合物。

7. 如第 1 項之塗佈組成物，其中該酸觸媒為陽離子交換樹脂。

8. 如第 1 項之塗佈組成物，其中該鹼性化合物 ( B ) 為至少一種選自氫氧化鈉、氫氧化鉀、四烷基銨氫氧化物所成群之化合物。

9. 如第 1 項之塗佈組成物，其中該鹼性化合物 ( B ) 的量，換算成與該鹼性化合物 ( B ) 中的該鹼性羥基及鹼性氮原子的總量時，對 1 莫耳的該流動性二氧化矽前驅物 ( A )

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 10 )

中的矽原子而言為 0.005~0.08 莫耳。

10.如第 1 項之塗佈組成物，其中更含有欲混合該流動性二氧化矽前驅物 (A)、該鹼性化合物 (B) 及該有機化合物 (C) 之溶劑 (D)。

11.如第 10 項之塗佈組成物，其中該溶劑 (D) 為，具有羥基且沸點為 100℃ 以上之高沸點溶劑，對該塗佈組成物之重量而言含有 5 重量% 以上。

12.如第 1 項之塗佈組成物，其中更含有對 100 重量份的該流動性二氧化矽前驅物 (A) 而言為 1~50 重量份的比率之四烷基銨鹽 (E)。

13.如第 1 項之塗佈組成物，其可使用於防止反射膜。

14.一種多孔性二氧化矽薄膜，其特徵為由包含以下步驟：

(1) 塗佈第 1 至 13 項中任一項之塗佈組成物於基板上，形成該組成物的薄膜之步驟，但，該薄膜含有分散該鹼性化合物 (B) 及該有機化合物 (C) 所成之該流動性二氧化矽前驅物 (A)。

(2) 硬化該薄膜，藉此得到該流動性二氧化矽前驅物 (A) 轉化成二氧化矽的硬化薄膜之步驟、及

(3) 該硬化薄膜施予溶劑萃取後，由該硬化薄膜中除去該有機化合物 (C)，而得到多孔性二氧化矽薄膜的步驟等之方法所得者。

15.如第 14 項之多孔性二氧化矽薄膜，其中使用於步驟 (3) 萃取之溶劑為極性溶劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂



## 五、發明說明 ( 11)

以下對本發明做詳細說明。

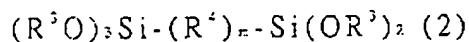
本發明的塗布組成物係含有流動性二氧化矽前驅物 ( A )、鹼性化合物 ( B )、及有機化合物 ( C ) 作為必須成分。

首先對流動性二氧化矽前驅物 ( A ) 做詳細說明。流動性二氧化矽前驅物 ( A ) 如下述式 ( 1 )：



( 式中，各  $R^1$  分別獨立表示氧原子、碳數 1~10 的烷基、碳數 6~10 的芳基、乙烯基、具有乙烯基的碳數 3~10 的有機基、( 甲基 ) 丙烯酸酯基之碳數 4~10 的有機基或具有環氧基的碳數 3~10 的有機基，各  $R^2$  分別獨立表示碳數 1~6 的烷基，n 表示 0~2 的整數 )

所表示的第一烷氧基矽烷類、及下述式 ( 2 )：



( 式中，各  $R^3$  分別獨立表示碳數 1~6 的烷基、 $R^4$  表示碳數 1~6 的伸烷基或碳數 6~10 的伸芳基，m 表示 0 或 1 )

所表示的第二烷氧基矽烷類所成群之烷氧基矽烷於酸觸媒存在下進行水解縮聚合所得之流動性二氧化矽前驅物。

對上述式 ( 1 ) 所表示的第一烷氧基二氧化矽類做說明

( 請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁 )

裝

訂

## 五、發明說明 ( 12 )

。式 (1) 中  $n$  為 0 時，即  $\text{Si}(\text{OR}^2)_4$  稱為四官能性烷氧基二氧化矽。 $n$  為 1 時，即  $\text{R}^1(\text{Si})(\text{OR}^2)_3$  稱為三官能性烷氧基矽烷。 $n$  為 2 時，即  $\text{R}^1_2(\text{Si})(\text{OR}^2)_2$  稱為二官能性烷氧基二氧化矽。

式 (1) 中的  $\text{R}^1$  之碳數為 1~10 的烷基具體例可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、及環己基，碳數 6~10 的芳基具體例可舉出苯基及甲苯基，具有乙烯基的碳數 3~10 之有機基具體例可舉出烯丙基、1-丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、及 3-丁烯基，具有 (甲基) 丙烯鹽基的碳數 4~10 的有機基之具體例可舉出丙烯氧甲基、丙烯氧乙氧基、丙烯氧丙基、甲基丙烯氧基氧基、甲基丙烯氧基乙基、及甲基丙烯氧基丙基，具有環氧基的碳數 3~10 的有機基具體例可舉出 2,3-環氧基丙基、3,4-環氧基丁基、4,5-環氧基戊基、5,6-環氧基己基、3,4-環氧基環己基及 3-環氧丙氧基丙基。

。式 (1) 中作為  $\text{R}^2$  的碳數 1~6 烷基具體例可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、異丁基及環己基等。

作為上述 4 官能性烷氧基矽烷之具體例，可舉出四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四 (正丙氧基) 矽烷、四異丙氧基矽烷、四 (正丁氧基) 矽烷、四 (第三丁氧基) 矽烷等。上述 3 官能性烷氧基矽烷具體例可舉出三甲氧基矽烷、三乙氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、丙基三甲氧基矽烷、丙基三乙氧基矽烷、異丁基三乙氧基矽烷、環己基三甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 13 )

乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、烯丙基三甲氧基矽烷、烯丙基三乙氧基矽烷、 $\gamma$ -丙烯氧丙基三甲氧基矽烷、 $\gamma$ -甲基丙烯氧三甲氧基矽烷、 $\gamma$ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷等。作為上述 2 官能性烷氧基矽烷的具體例子可舉出二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、二苯基二乙氧基矽烷等。這些烷氧基矽烷可單獨使用，或混合 2 種以上使用。這些烷氧基矽烷中特別以四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、三甲氧基矽烷、三乙氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷為佳。

對上述式 (2) 所表示的第 2 烷氧基矽烷類做說明。第 2 烷氧基矽烷類 2 個 3 官能烷氧基矽烷直接、或藉由伸烷基或伸芳基所鍵結者。

作為式 (2) 中的  $R^3$  之碳數 1~6 烷基具體例可舉出甲基、乙基、丙基、異丁基、及環己基。又，作為式 (2) 的  $R^4$  之碳數 1~6 的伸烷基具體例可舉出伸甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、異伸丁基及環己基，作為碳數 6~10 的伸芳基具體例可舉出伸苯基、2-甲基-1,4-伸苯基及 2,5-二甲基-1,4-伸苯基。

作為第 2 烷氧基矽烷類具體例可舉出雙 (三甲氧基甲矽烷基) 甲烷、雙 (三乙氧基甲矽烷基) 甲烷、1,2-雙 (三甲氧基甲矽烷基) 乙烷、1,2-雙 (三乙氧基甲矽烷基) 乙烷、1,4-雙 (三甲氧基甲矽烷基) 苯基、1,4-雙 (三乙氧基甲矽烷基) 苯基、雙 (三乙氧基) 二矽烷等。這些烷氧基矽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

FREE

## 五、發明說明 ( 14 )

烷可單獨使用、或混合 2 種以上使用。這些烷氧基矽烷中特別以雙(三甲氧基甲矽烷基)甲烷、雙(三乙氧基甲矽烷基)甲烷、1,2-雙(三甲氧基甲矽烷基)乙烷、1,2-雙(三乙氧基甲矽烷基)乙烷為佳。

本發明中以使用第 1 烷氧基矽烷類為佳。

又，第 1 烷氧基矽烷類與第 2 烷氧基矽烷類並用時，所得的薄膜與基板之粘著性會更提高故較佳。例如，僅使用 3 官能的第 1 烷氧基矽烷所得之多孔性二氧化矽薄膜，與並用 3 官能的第 1 烷氧基矽烷與第 2 烷氧基矽烷類並用時所得之多孔性二氧化矽薄膜做比較，可推測為因與基板的鍵結力較為弱之烷基，存在於與基板的粘著界面上之比率減少，使薄膜與基板的粘著性提高。

第 1 烷氧基矽烷類與第 2 烷氧基矽烷類並用時，第 2 烷氧基矽烷類的量，對 100 重量份的第 1 烷氧基矽烷類而言較佳為 5~500 重量份，更佳為 20~300 重量份。若未達 5 重量份無法得到提高上述粘著性之效果。

本發明中，例如作為提高薄膜表面的滑性或提高薄膜防濕性為目的，改性所得之多孔性二氧化矽薄膜時，使用第 1 烷氧基矽烷類及/第 2 烷氧基矽烷類同時具有上述式 (1) 中  $n$  為 3 的構造之 1 官能性烷氧基矽烷為佳。該 1 官能性烷氧基矽烷的具體例子可舉出三甲基甲氧基矽烷、三甲基乙氧基矽烷、三苯基甲氧基矽烷、三苯基乙氧基矽烷、苯基二甲基甲氧基矽烷、苯基二甲基乙氧基矽烷、二苯基甲基甲氧基矽烷、二苯基甲基乙氧基矽烷。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 15 )

這些 1 官能性烷氧基的量，對合計 1 莫耳的烷氧基矽烷而言為 0.2 莫耳以下。若超過 0.2 莫耳，成膜時與基板粘著性降低、或無法得到低折射率的薄膜。

又，本發明中，例如以提昇強度為目的，欲改性所得之多孔性二氧化矽薄膜時，以不損害低折射率性能的範圍內，添加矽以外的金屬烷氧化物（例如，鋁、鈦、鋇等烷氧化物等）為佳。作為上述烷氧化物的具體例子可舉出三甲氧基鋁、三乙氧基鋁、三丙氧基鋁、三丁氧基鋁、四甲氧基鈦、四乙氧基鈦、四丙氧基鈦、四丁氧基鈦、四丙基鋇酸鹽、四丁基鋇酸鹽等。

這些除矽以外的金屬烷氧化物之添加量，對 1 莫耳本發明的組成物中矽而言為 0.2 莫耳以下。超過 0.2 莫耳時，無法得到成膜時的高透過性或無法得到低折射率性。

流動性二氧化矽前驅物 (A) 為，至少一種選自上述第 1 烷氧基矽烷類及上述第 2 烷氧基矽烷類所成群之烷氧基矽烷於酸觸媒存在下經水解縮合所得者。流動性二氧化矽前驅物 (A) 為線狀二氧化矽聚合物。該線狀二氧化矽聚合物並非僅為單鏈的線狀二氧化矽聚合物，亦包含具有梯形結構或支鏈狀構造之聚合物。作為單鏈的線狀二氧化矽聚合物例子，可舉出具有作花濟大「溶膠-膠體法的科學」（日本國（股）鋁承風公司出版，1988 年）中第 58 頁所記載式 (5.3) 或第 59 頁所記載的式 (5.7) 所表示的構造之縮合物。又，作為具有梯形結構的聚合物的例子可舉出具有 C.J.Brinker, G.W. Scherer 「Sol-gel science: the phy Si cs and

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

FREE

## 五、發明說明 ( 15 )

這些 1 官能性烷氧基的量，對合計 1 莫耳的烷氧基矽烷而言為 0.2 莫耳以下。若超過 0.2 莫耳，成膜時與基板粘著性降低、或無法得到低折射率的薄膜。

又，本發明中，例如以提昇強度為目的，欲改性所得之多孔性二氧化矽薄膜時，以不損害低折射率性能的範圍內，添加矽以外的金屬烷氧化物（例如，鋁、鈦、鋇等烷氧化物等）為佳。作為上述烷氧化物的具體例子可舉出三甲氧基鋁、三乙氧基鋁、三丙氧基鋁、三丁氧基鋁、四甲氧基鈦、四乙氧基鈦、四丙氧基鈦、四丁氧基鈦、四丙基鋇酸鹽、四丁基鋇酸鹽等。

這些除矽以外的金屬烷氧化物之添加量，對 1 莫耳本發明的組成物中矽而言為 0.2 莫耳以下。超過 0.2 莫耳時，無法得到成膜時的高透過性或無法得到低折射率性。

流動性二氧化矽前驅物 (A) 為，至少一種選自上述第 1 烷氧基矽烷類及上述第 2 烷氧基矽烷類所成群之烷氧基矽烷於酸觸媒存在下經水解縮合所得者。流動性二氧化矽前驅物 (A) 為線狀二氧化矽聚合物。該線狀二氧化矽聚合物並非僅為單鏈的線狀二氧化矽聚合物，亦包含具有梯形結構或支鏈狀構造之聚合物。作為單鏈的線狀二氧化矽聚合物例子，可舉出具有作花濟大「溶膠-膠體法的科學」（日本國（股）鎂承風公司出版，1988 年）中第 58 頁所記載式 (5.3) 或第 59 頁所記載的式 (5.7) 所表示的構造之縮合物。又，作為具有梯形結構的聚合物的例子可舉出具有

C.J.Brinker, G.W. Scherer 「Sol-gel science: the physics and

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

FREE

## 五、發明說明 ( 16 )

chemistry of sol-gel processing, (美國 Academic Press, 1990) 的第 210 頁所記載的式 (61) 所表示的構造之縮合物。

流動性二氧化矽前驅物 (A) 的重量平均分子量一般為 1,500~200,000, 較佳為 2,000~100,000, 更佳為 2,500~50,000, 特佳為 5,000~50,000。重量平均分子量若未達 1,500 時, 所得之多孔性二氧化矽薄膜之低折射率性、高光透過性及強度並未充分。又, 超過 200,000 時含有不溶成分 (後述的二氧化矽粒子) 的可能性會提高, 多孔性二氧化矽薄膜的高光透過性可能會不充分。且該重量平均分子量為經由凝膠滲透層析法之標準單分散聚乙二醇所換算的值。

且, 流動性二氧化矽前驅物 (A) 經由硬化形成二氧化矽。本發明中, 「二氧化矽」表示為流動性二氧化矽前驅物 (A) 中的矽烷醇經縮合反應變換成矽氧烷鍵結而形成, 具有連繫成 3 次元的強固矽氧烷鍵結之網路, 藉由此不具流動性之固體。有關該二氧化矽, 不可能測定其分子量。

如上述本發明的塗佈組成物為含有流動性二氧化矽前驅物 (A)、鹼性化合物 (B)、及有機化合物 (C)。有機化合物 (C) 與流動性二氧化矽前驅物 (A) 可相溶, 故對塗佈組成物的薄膜而言, 有機化合物 (C) 可均地分散於流動性二氧化矽前驅物 (A) 中。鹼性化合物 (B) 具有二氧化矽縮合能, 故經由硬化塗佈組成物的薄膜, 得到上述二氧化矽所成之硬化薄膜。又, 有機化合物 (C) 作為開孔劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 17 )

作用 ( 即 , 藉由溶劑萃取將硬化薄膜除去有機化合物 ( C ) ) , 故可導入多數對光波長尺寸而言極小、且均質的孔 , 形成低折射率、高光透過性、且高強度之多孔性二氧化矽薄膜。有關上述成分 ( B ) 及 ( C ) 於後詳細說明。

使用於上述烷氧基矽烷的水解縮聚合之酸觸媒 , 僅為酸類即可並無特別限制。作為具體例可舉出鹽酸、硝酸、磷酸、醋酸、草酸、苯二酸、安息香酸、間甲苯基磺酸、陽離子交換樹脂等。

作為陽離子交換樹脂 , 以具有磺酸官能基之強酸性陽離子交換樹脂或具有羧酸官能基之弱酸性陽離子交換樹脂為佳 , 官能基為使用氫離子型。

這些酸觸媒的添加量 , 對 1 莫耳含於上述烷氧基矽烷中的矽原子而言為較佳為 0.000001~0.1 莫耳 , 更佳為 0.00001~0.01 莫耳 ( 且 , 酸觸媒為陽離子交換樹脂時之酸觸媒莫耳量以離子交換基的莫耳量表示 ) 。酸觸媒的量比 0.000001 莫耳少時 , 會有鏈狀二氧化矽聚合物的生成無法充分進行之情況。又 , 比 0.1 莫耳大時 , 上述烷氧基矽烷中加水經水解縮聚合所得之含流動性二氧化矽前驅物 ( A ) 的反應液之粘度顯著變大。

對於烷氧基矽烷於酸觸媒存在下經水解縮聚合製造流動性二氧化矽前驅物 ( A ) 的方法做說明。水解縮聚合烷氧基矽烷時水為必需品 , 故於烷氧基矽烷中添加水。烷氧基矽烷中添加水時 , 一般以單獨、或如後述添加與至少一種的溶劑 ( D ) 混合之水溶液 , 或以水蒸氣的形式加入亦可。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂



## 五、發明說明 ( 18 )

若急速添加水時，會依烷氧基矽烷種類而過於快速水解與縮合而會有產生沈澱之情況，故可使用花充分時間添加水的方法、共存醇類等溶劑使其均勻化之方法、低溫下添加之方法等，可單獨或組合使用為佳。

水的添加量對 1 莫耳的含於烷氧基矽烷的烷氧基而言一般為 1~100 莫耳，較佳為 1~10 莫耳。比 100 莫耳高時流動性二氧化矽前驅物 (A) 的生成速度會會有減慢的現象。

且，作為酸觸媒使用陽離子交換樹脂時，調製流動性二氧化矽前驅物 (A) 後，以過濾等公知的方法除去陽離子交換樹脂。

使用複數的烷氧基矽烷製造流動性二氧化矽前驅物 (A) 時，混合複數烷氧基矽烷的同時可進行於酸觸媒的水解縮聚合，各獨立的烷氧基矽烷於酸觸媒下進行水解縮聚合後可混合使用。

其次，對鹼性化合物 (B) 做說明。

鹼性化合物 (B) 為具有至少一種選自鹼性羥基及鹼性氮原子所成群。所謂鹼性氮原子，意味著含有顯示鹼性的含氮官能基之氮原子。後述式 (3) 所表示的鹼性化合物中的氮原子並非鹼性氮原子。式 (3) 所表示的鹼性化合物為具有鹼性羥基者。

鹼性化合物 (B) 的 0.1N 之水溶液為 pH1.1 以上。所謂鹼性化合物 (B) 的 0.1N 的水溶液，使該水溶液中的鹼性羥基及鹼性氮原子的總莫耳數為 0.1 莫耳  $\text{dm}^{-3}$ ，將鹼性化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

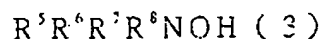
訂

## 五、發明說明 ( 19 )

合物 (B) 溶解於水所得之水溶液。且，該水溶液的 pH 為一般使用 pH 測試儀於約 20℃ 的室溫下進行測定的值。pH 比 11 小時，無法得到充分的縮合度，薄膜由基板脫離，無法得到折射率低的薄膜。又，組成物保管時恐怕有其粘度上昇、組成物無法塗佈於基板上。

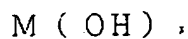
鹼性化合物 (B) 的 100℃ 下的蒸氣壓必須為 1.3kPa 以下，較佳為 0.8kPa 以下，較佳為 0.4kPa 以下。100℃ 下的蒸氣壓若超過 1.3kPa 時，無法得到低折射率的薄膜。其理由推測為使用 100℃ 下的蒸氣壓超過 1.3kPa 之鹼性化合物時，後述的硬化步驟中因鹼性化合物會揮發，故無法得到充分的硬化縮合度。

且，下述式 (3)：



(式中， $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  表示獨立的碳數 1~10 的烷基、這些分別與氮素鍵結)。

或下述式 (4)：



(式中，M 表示鹼金屬或鹼土類金屬，X 表示 1 或 2)

所表示的鹼性化合物時，鹼性化合物實質上並無蒸氣壓 (溶液中的離子性高，離子分離，蒸氣壓幾乎為 0)，但

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 20 )

如此化合物於 100℃ 的蒸氣壓可推測為 1.3kPa 以下。

鹼性化合物的蒸氣壓可依據日本化學會編「第 4 版 實驗化學講座 4 熱・壓力」(1992 年,日本國丸善股份有限公司發行)之第 381 頁所記載的沸點法進行測定。且,無表示 0.1kPa、100℃ 下的沸點之鹼性化合物於 100℃ 下之蒸氣壓為未達 0.1kPa。又,氨水時,因氨的揮發性蒸氣壓可能超過 1.3kPa。

作為鹼性化合物(B)的較佳例子,可舉出無機鹼基、四烷基銨氫氧化物、有機鹼基。作為無機鹼基的例子可舉出氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰。作為四烷基銨氫氧化物可舉出四甲基銨氫氧化物、四乙基銨氫氧化物、四丙基銨氫氧化物、四丁基銨氫氧化物、2-羥基乙基三甲基銨氫氧化物。作為有機鹼基的例子,重量平均分子量為 130~100,000、較佳為 130~50,000,更佳為 130~10,000 之聚伸烷基亞胺。作為如此聚伸烷基亞胺,聚合二伸丙基三胺、三伸乙基四胺、四伸乙基五胺、及伸乙基亞胺所得之重量平均分子量為 200~100,000,較佳為 200~50,000,更佳為 200~10,000 之鏈狀或支鏈狀聚伸乙基亞胺。

鹼性化合物(B)的量,鹼性化合物(B)中的該鹼性經基及鹼性氮原子的總莫耳數做換算時,對 1 莫耳的流動性二氧化矽前驅物(A)中之矽而言為 0.015~0.5 莫耳,較佳為 0.002~0.2 莫耳、更佳為 0.005~0.08 莫耳。鹼性化合物(B)的量比 0.0015 莫耳少時,有萃取中二氧化矽薄膜由基板剝離,無法得到折射率低的薄膜之情況。又,鹼性化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 21 )

合物 (B) 的量多餘 0.0015 莫耳時，所得之多孔性二氧化矽薄膜之光透過率會下降。且，流動性二氧化矽前驅物 (A) 中所殘存的酸觸媒量對 1 莫耳的流動性二氧化矽前驅物 (A) 中之矽而言若為 0.1 莫耳以上時，前述鹼性化合物 (B) 量之上限值 0.5 莫耳中，可添加欲中和而追加酸當量之鹼性化合物 (B)。

對 1 莫耳之含於流動性二氧化矽前驅物中的全矽原子而言，鹼性化合物中的鹼性羥基及鹼性氮原子之總莫耳量，可由烷氧基矽烷使用量及鹼性化合物添加量計算出。

對有機化合物 (C) 做說明。有機化合物 (C) 為沸點為 100℃ 以上，較佳為 150℃ 以上，更佳為 200℃ 以上，特佳為 250℃ 以上。沸點為常壓下之值。對於實質上無顯示沸點之化合物，可考慮為沸點為 100℃ 以上。例如，若提高有機聚合物的溫度，會引起熱分解，故實質上無顯示沸點，但如此有機聚合物的沸點可推測為 100℃ 以上之化合物。

沸點未達 100℃ 時，既使添加多量的有機化合物 (C)，成膜中會揮散使成膜時的有機化合物含有量會減少，無法導入充分的孔。

有機化合物 (C) 必須為與流動性二氧化矽前驅物 (A) 相溶者。有機化合物 (C) 與流動性二氧化矽前驅物 (A) 相溶，意味著兩者以分子尺寸的階級下混合。若不相溶所得之多孔性二氧化矽薄膜的光透過性會降低。且，有機化合物 (C) 與流動性二氧化矽前驅物 (A) 相溶之溫度，以室溫至成膜溫度之範圍為佳。與流動性二氧化矽前驅物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 22 )

(A) 相溶的化合物例子，可舉出具有矽烷醇基與羥基鍵結且相溶的官能基或鍵結的化合物。

作為有機化合物 (C) 的例子，具有至少一種選自醚基、酯基、羰基、碳酸鹽基、醯胺基及羥基所成群之極性基的有機化合物。且，該醯胺基為  $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CON}<$  所表示的基之總稱。

作為有機化合物 (C) 之具體例子，可舉出聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚醯胺、纖維素、聚乙烯醇、聚乙烯醚、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯醯胺及聚丙烯酸。

作為上述聚醚，以具有碳數為 2~12 的醚基作為重複單位之脂肪族聚醚為佳。作為上述聚酯，以具有碳數為 2~12 的醚基作為重複單位之脂肪族聚酯為佳。作為上述聚碳酸酯，以具有碳數為 2~12 的碳酸酯基作為重複單位之脂肪族聚碳酸酯為佳。作為上述聚醯胺，以具有碳數為 2~12 的碳酸酯基作為重複單位之脂肪族聚醯胺為佳。可單獨使用上述聚合物或混合使用。又，聚合物的主鏈，以不損害本發明的效果的範圍內，可含有上述重複單位以外的任意單體。

作為脂肪族聚醚的例子，可舉出聚乙二醇、聚丙二醇、聚三甲二醇、聚四甲二醇、聚五甲二醇、聚六甲二醇、聚氧雜戊環、聚氧雜己環等之聚烷二醇。又，這些可為共聚物。作為共聚物的例子，可舉出聚乙二醇-聚丙二醇嵌段共聚物、聚乙二醇-聚四甲二醇嵌段共聚物、聚乙二醇-聚丙二醇-聚乙二醇嵌段共聚物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 23 )

其中，以聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙二醇-聚丙二醇嵌段共聚物、聚乙二醇-聚四甲二醇嵌段共聚物、聚乙二醇-聚丙二醇-聚乙二酵嵌段共聚物為佳。較佳為脂肪族聚醚的所有末端為具有碳數 1~12 的烷氧基者，作為具體例子，可舉出聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙二醇-聚丙二醇嵌段共聚物、聚乙二醇-聚四甲二醇嵌段共聚物、聚乙二醇-聚丙二醇-聚乙二酵嵌段共聚物之兩末端為甲醚、乙醚、丙醚、戊醚、己醚、庚醚、辛醚。最佳脂肪族聚醚為聚乙二醇二甲醚。因末端具有烷氧基，故硬化塗佈組成物的薄膜所得之硬化薄膜中除去有機化合物之脂肪族聚合物時的殘留物可減低。

作為脂肪族聚酯的例子，可舉出聚己內酯、具戊內酯等內酯的開環聚合物、聚伸乙基草酸酯、聚伸乙基琥珀酸酯、聚伸乙基己二酸酯、聚伸乙基癸二酸酯、聚伸丙基己二酸酯、聚氧二伸乙基己二酸酯等二羧酸與烷二醇之縮聚物、環氧化物與酸酐之開環共聚物等。且，上述的烷二醇表示，將未鍵結於碳數 2 以上鏈烷上同一碳原子之 2 個氫原子，分別以羥基取代所得之 2 電子價醇。所謂二羧酸意味著具有 2 個如草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、更二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸等之羧基的有機酸。

作為脂肪族聚碳酸酯的例子，可舉出聚伸乙基碳酸酯、聚伸丙基碳酸酯、聚五伸甲基碳酸酯、具六伸甲基碳酸酯等之聚碳酸酯。

作為脂肪族聚醯胺的例子，可舉出聚噁唑啉衍生物、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 24)

聚亞胺衍生物、聚胺基甲酸乙酯衍生物、聚尿素衍生物、尼龍衍生物、及這些混合物。

且，以不損害本發明的效果之程度範圍內，例如可因改善粘度調整或塗佈特性等之目的而添加上述以外的任意聚合物。

作為有機化合物 (C) 所使用的上述聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚醯胺、纖維素、聚乙烯醇、聚乙烯醚、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯醯胺及聚丙烯酸所成群之有機聚合物的重量平均分子量一般為 200~100,000，較佳為 300~80,000，更佳為 400~50,000。重量平均分子量若未達 200 時，塗佈步驟或硬化步驟下聚合物成分較易分離，可能無法得到具有微細孔的薄膜。又，若重量平均分子量超過 100,000 時，聚合物會殘留於硬化薄膜中，無法得到多孔性二氧化矽薄膜的可能性提高。且，該重量平均分子量為經凝膠滲透層析法之標準單分散聚乙二醇所換算的值。

又，由溶劑萃取出有機化合物 (C) 之觀點來看，與比前述聚合物更提高萃取速度時，以有機化合物 (C) 為分子內具有至少 3 個羥基之多元醇或醣類，或酯化至少一個的該多元醇或醣類羥基得到之酯為佳。此時，有機化合物 (C) 中對氮素的氧原子比為 0.5 以下為佳。又，上述多元醇、醣類、酯的分子量為 1,000 以下為佳。可使用混合上述多元醇、醣類、酯類者。對碳的氧原子比係由有機化合物的分子式計算出。混合使用時，對所含有的總碳莫耳數之總氧原子莫耳數之比為原子比。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 25)

作為多元醇的例子，可舉出甘油、季戊四醇、二季戊四醇、三羥甲基丙烷、二三羥甲基丙烷等、及木糖醇、甘露糖醇、山梨糖醇等的糖醇或肌醇等環狀糖醇。作為醣類可舉出葡萄糖、果糖、半乳糖、甘露糖等的單醣類之環狀構造者，及麥芽糖、蔗糖、乳糖、纖維二糖等二醣類之環狀構造以糖苷鍵結所連接者。又，作為酯，以具有羥基的氫原子經乙醯基取代之構造為佳。

上述的多元醇、糖、酯中，甘油基三乙酸酯或蔗糖八乙酸酯為佳。

有機化合物 (C) 的量為，對流動性二氧化矽前驅物 (A) 的製造中所使用的烷氧基矽烷全量經水解縮合所得之 1 重量份二氧化矽而言，一般為 0.1~10 重量份，較佳為 0.5~5 重量份，更佳為 0.5~3 重量份 (以下對該二氧化矽之有機化合物 (C) 之重量比，有時稱為有機化合物 (C) 的對二氧化矽重量比)。有機化合物 (C) 的量比 0.1 重量份少時，無法得到賦予實用低折射率之多孔性二氧化矽薄膜。又，有機化合物 (C) 的量若比 10 重量多時，恐怕於萃取時引起薄膜由基板剝離。

如上述，本發明的塗佈組成物含有流動性二氧化矽前驅物 (A)、鹼性化合物 (B)、有機化合物 (C) 作為必須成分。以下對雖並非塗佈組成物之必須成分但含有時較佳之成分做說明。

本發明的塗佈組成物更含有，欲對基板的塗佈更容易 (較易成膜) 的溶劑 (D)、及/或欲抑制塗佈組成物的黏

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



## 五、發明說明 ( 26 )

度變化之四烷基銨鹽 (E) 為佳。

對溶劑 (D) 做說明。溶劑 (D) 係為欲混合流動性二氧化矽前驅物 (A)、鹼性化合物 (B) 及有機化合物 (C) 時的溶劑。又，塗佈後因必須使溶劑 (D) 蒸發，固溶劑 (D) 中含有揮發性溶劑為佳。又，溶劑 (D) 以對基板不會顯著溶解者為佳。

藉由添加溶劑 (D)，可適宜調節流動性二氧化矽前驅物 (A) 對塗佈組成物全體的重量比。溶劑 (D) 以使流動性二氧化矽前驅物 (A) 對塗佈組成物全體的重量而言為 0.01~10 重量% 的範圍之添加量為佳，添加至 0.05~5 重量% 範圍為更佳。流動性二氧化矽前驅物 (A) 的量降為 0.01 重量% 時，有無法得到必要膜厚之傾向。另一方面，流動性二氧化矽前驅物 (A) 的量提升至 10 重量% 時，塗佈組成物的粘度過於高而有成膜作業性降低之傾向。

作為溶劑 (D) 的例子，可舉出水、碳數 1~6 的一元醇、碳數 1~6 的二元醇、甘油等醇類、甲醯胺、N-甲基甲醯胺、N-乙基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、N-甲基乙醯胺、N-乙基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二乙基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮等醯胺類、四氫呋喃、二乙醚、二(正丙基)醚、二異丙醚、Diglyme、1,4-二噁烷、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇二甲醚等之醚類、甲酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乳酸乙酯、乙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單甲醚二乙酸酯、丙二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 27 )

醇單甲醚乙酸酯、碳酸二乙酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙酯等酯類、丙酮、甲基乙酮、甲基丙酮、甲基（正丁基）酮、甲基異丁基酮、甲基鉛酮、環戊酮、環己酮等酮類、乙腈基、丙腈基、正丁腈基、異丁腈基等腈基類、二甲基亞碲、二甲基碲、環丁碲。這些溶劑可單獨使用，或混合使用。又，可混合其他任意溶劑或添加物。

作為溶劑（D）的較佳例子，可舉出碳數 1~6 的一元醇類或乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚等烷醇醚類中混合水質甲基乙酮或甲基異丙酮者。

由可得到基板上多孔性二氧化矽薄膜表面之平坦性之觀點來看，溶劑（D）為具有羥基且沸點為 100℃ 以上之高沸點溶劑，以對該塗佈組成物之重量而言含有 5 重量% 者為佳。高沸點溶劑的量以 5~99.99 重量% 為佳，較佳為 5~99.95 重量%，特佳為 5~99.7%。

具有羥基且沸點為 100℃ 以上之高沸點溶劑的較佳例子可舉出水、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚。

以下對四烷基銨鹽（E）做說明。使用本發明的塗佈組成物所得之多孔性二氧化矽薄膜作為反射防止膜使用時，若變化多孔性二氧化矽薄膜之膜厚時，藉此反射光的色調產生變化可能會有斑點出現。因此，放置本發明的塗佈組成物時，或攪拌時的組成物粘度變化小為佳。欲抑制粘度變化使用四烷基銨鹽（E）。使用四烷基銨鹽（E）時同時

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

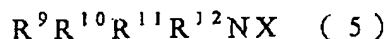
訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 五、發明說明 ( 28 )

使用可溶解四烷基銨鹽 (E) 的溶劑 (D) 為佳。

四烷基銨鹽 (E) 並無特別限定。四烷基銨鹽 (E) 的較佳例子，下述式 (5)：



(式中， $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  分別獨立表示碳數 1~10 的烷基、與各氮原子鍵結，X 表示鹵素原子)

所表示的四烷基銨鹽。具體例子可舉出氯化四乙基銨、溴化四乙基銨、氯化四丙基銨、溴化四丙基銨、氯化四丁基銨、溴化四丁基銨、氯化三辛基銨、溴化三辛基銨等。

四烷基銨鹽 (E) 的用量，對 100 重量份的流動性二氧化矽前驅物 (A) 而言以 1~50 重量份為佳。未達 1 重量份時，難以表現粘度變化的抑制效果。又，若超過 50 重量份時，多孔性二氧化矽薄膜中會殘留一部份的四烷基銨鹽 (E)，可能會降低薄膜的耐久性。

且，流動性二氧化矽前驅物 (A) 為具有 (甲基) 丙烯酸鹽基的有機基時，作為本發明組成物的一成分，以添加偶氮基系或過氧化物系等之自由基聚合起始劑、或乙醯苯類、二苯甲酮類、酮縮醇類、蔥醌類等之光自由基聚合起始劑為佳。

流動性二氧化矽前驅物 (A) 為具有環氧基之有機基時，鹼性化合物 (B) 作為聚合起始劑作用。故該情況下由保

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 29 )

存安定性的層面上來看，塗佈鹼性化合物 (B) 前添加為佳，使用可混合 2 種以上的溶液而塗佈之塗佈設備為佳。

以下，對本發明的塗佈組成物之製造方法做說明。

流動性二氧化矽前驅物 (A)、鹼性化合物 (B)、有機化合物 (C) 的添加順序無特別限定，但最初混合流動性二氧化矽前驅物 (A) 與有機化合物 (C)，再添加鹼性化合物 (B) 為佳。

依上述順序添加時，最初於溶劑 (D) 中添加流動性二氧化矽前驅物 (A) 與有機化合物 (C)，於此再添加溶劑 (D) 與鹼性化合物 (B) 的混合物做成溶液更佳。

作為流動性二氧化矽前驅物 (A)，可直接使用於酸觸媒存在下添加水進行水解縮合反應所得之反應液，但以公知方法濃縮反應液者，或使用以公知方法由反應液單離流動性二氧化矽前驅物 (A) 者為佳。濃縮時，於預先含有流動性二氧化矽前驅物 (A) 之反應液中混合有機化合物 (C) / 或溶劑 (D) 再進行濃縮為佳。

且，有機化合物 (C) 對流動性二氧化矽前驅物 (A) 的相溶速度過慢時，於水解縮聚合烷氧基矽烷前，或水解縮聚合烷氧基矽烷中添加有機化合物 (C) 為佳。此為可提升流動性二氧化矽前驅物 (A) 與有機化合物 (C) 的相溶性。

欲均勻混合，使用公知的攪拌方法將含有流動性二氧化矽前驅物 (A)、鹼性化合物 (B)、有機化合物 (C) 的混合物於室溫 ~ 50℃ 的溫度下進行攪拌混合為佳。攪拌

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

### 五、發明說明 ( 30 )

時間並無特別限定，較佳為 5 分鐘至 24 小時，更佳為 5 分鐘～5 小時，特佳為 5 分鐘～2 小時。

使用本發明的塗佈組成物所得之多孔性二氧化矽薄膜，可適用於被覆光學元件及眼鏡等鏡片、顯示裝置之螢幕等之反射防止膜。

以下對多孔性二氧化矽薄膜之製造方法做說明。

本發明的多孔性二氧化矽薄膜，由下述步驟：

(1) 塗佈上述塗佈組成物於基板上，形成該組成物的薄膜之步驟，但，該薄膜含有分散該鹼性化合物 (B) 及該有機化合物 (C) 所成之該流動性二氧化矽前驅物 (A)、

(2) 硬化該薄膜，藉此得到該流動性二氧化矽前驅物 (A) 轉化成二氧化矽的硬化薄膜之步驟、及

(3) 該硬化薄膜施予溶劑萃取後，由該硬化薄膜中除去該有機化合物 (C)，而得到多孔性二氧化矽薄膜的步驟等之方法所得者。

本發明所使用的基板雖無特別限制，但可使用玻璃板、塑膠板、透明薄膜，但使用透明板或薄膜為佳。例如三乙醯基纖維素、纖維素乙酸鹽丙酸酯等纖維素乙酸鹽系薄膜、經延伸的聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚乳酸乙酯等聚酯系薄膜或薄片、聚碳酸酯系薄膜或薄片、丙烯酸薄片、原液烯系薄膜或薄片、聚烯丙酸酯系薄膜或薄片、及聚磺醯系薄膜或薄片為佳。特別為纖維素三乙醯基纖維素、纖維素乙酸酯丙酸酯、聚碳酸酯薄膜、經延伸的聚對苯二甲酸乙二醇酯丙烯酸薄片、聚碳酸酯薄片為佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 34 )

對於基板之形狀並無特別限定。塗佈以旋轉塗佈法進行時與圓形者為佳，其他方法進行塗佈時以平板法為佳。又，進行連續塗佈時捲成滾筒狀之薄膜狀之基板為佳。

上述步驟 ( 1 ) 之組成物之塗佈可使用可實施浸漬法、旋轉塗佈機、刮刀塗佈機、條狀塗佈機、刮板塗佈機、擠壓塗佈機、逆輥塗佈機、旋轉式照相凹版塗佈機、滑動塗佈機、幕簾塗佈機、噴霧塗佈機、塑膠塗佈機、雷管塗佈機等之公知塗佈機。其中以可連續塗佈之方法為佳。上述方法中浸漬法、旋轉塗佈機以外的皆為可連續塗佈者。

塗佈溫度較佳為室溫 $\sim 80^{\circ}\text{C}$ ，較佳為室溫 $\sim 60^{\circ}\text{C}$ ，更佳為室溫 $\sim 50^{\circ}\text{C}$ 。且，抑制溶劑 ( D ) 之蒸發速度等目的中，比室溫低的溫度下進行塗佈為佳。

塗佈為鹼性化合物 ( B ) 添加後，於幾時實施較適合，以添加後 24 小時內為佳，較佳為 10 小時以內，更佳為 5 小時以內。

塗佈前以公知方法進行塗佈組成物之過濾處理為佳，除去二氧化矽、雜質等為佳。

上述步驟 ( 2 ) 中，塗佈組成物於比基板之熱變形溫度低之溫度下塗佈於基板上，以基板之熱變形溫度低之溫度下硬化流動性二氧化矽前驅物 ( A ) 使二氧化矽/有機化合物複合體薄膜成膜為佳。基板之熱變形溫度為取決於基板的種類，但例如纖維素三乙酸酯薄膜、纖維素乙酸酯丙酸酯薄膜、丙烯酸薄片為  $60\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，聚碳酸酯薄膜、延伸聚對苯二甲酸乙二醇、聚碳酸酯薄膜為  $100\sim 140^{\circ}\text{C}$ 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 32 )

上述步驟 ( 2 ) 中進行硬化的溫度，可取決於基板的耐熱性而改變，但光學薄膜時為 60~150℃、較佳為 70~130℃，更佳為 80~120℃。未達 60℃ 時無法得到多孔性、且對基板的密著性良好之膜。又，若超過 150℃ 時恐怕會有基板變形。

本發明的多孔性二氧化矽薄膜，不僅具有低折射率、高光透過性、且高強度，故有硬化時間短，生產性良好之優點。進行硬化的時間一般為 1 小時以內，較佳為 10 分鐘以內，更佳為 2 分鐘以內。若超過 1 小時生產性會降低。

上述步驟 ( 3 ) 中的萃取，經由形成於基板上的硬化薄膜與萃取用溶劑接觸而進行。作為接觸方法，萃取用溶劑中浸漬基板的方法亦可，或萃取用溶劑流入該硬化薄膜表面之洗淨方法皆可。作為萃取用溶劑，僅可溶解該有機化合物 ( C ) 的溶劑即可並無特別限制，可使用前述的塗佈用溶劑 ( D )。例如有機化合物 ( C ) 為具有至少一種選自醚基、酯基、羰基、羧基、碳酸酯基、醯胺基及羥基所成群之極性基時，作為萃取用溶劑，使用具有至少一種選自醚基、酯基、羰基、羧基、碳酸酯基、醯胺基及羥基所成群之極性基的極性溶劑之水或碳數 1~6 的一元醇、丙酮為佳。使用水、乙醇、丙醇、異丙醇、水-乙醇混合溶劑、水-異丙醇混合溶劑、水-丙酮混合溶劑更佳。

以提高該鹼性化合物 ( C ) 的除去率為目的，於萃取用溶劑中添加少量的酸亦可。作為酸雖無特別限制，但以鹽酸或醋酸等揮發性較高者為佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 五、發明說明 ( 33 )

步驟 (3) 中的萃取溫度僅為不會使基板變性之溫度即可，並無特別限定，但較佳為 100℃，更佳為 60℃。最佳為 40℃ 以下。又，本發明中萃取時間雖短但可充分將有機化合物 (C) 除去。萃取時間為 30 分鐘以內為佳，較佳為 10 分鐘以內，更佳為 1 分鐘以內，最佳為 20 秒以內。萃取因快速即結束，故若超過 30 分鐘則生產性會下降。

進行萃取後所得之多孔性二氧化矽薄膜之乾燥。有關乾燥條件，與上述的硬化條件相同，僅考慮到基板的耐熱率而適當選擇即可，但乾燥溫度一般為 60~150℃，較佳為 70~130℃，更佳為 80~120℃。經由乾燥不僅可使萃取溶劑除去，欲提升多孔性二氧化矽薄膜的強度，以不使基板變形的範圍內，盡可能於高溫下乾燥為佳。且，僅以酸觸媒進行成膜的過去技術之情況，因塗佈後的硬化時矽烷醇基的縮合無法充分地進行，故萃取時薄膜既使無法由基板剝離，乾燥後所得的薄膜無法得到空隙率減少，顯示低折射率之薄膜。

乾燥所需的時間依乾燥溫度而改變，但一般為 1 小時內，較佳為 10 分鐘內，更佳為 2 分鐘內。若超過 1 小時時生產性面上的效率會降低。

乾燥方法僅為公知方法即可並無特別限定，但常壓下的乾燥方法，因乾燥裝置無須過龐大故佳。作為較佳的乾燥方法例子，可舉出溫風循環方式或熱吹射方式。其他可使用紅外線乾燥、介電加熱乾燥。

本發明中，對如上述所得之多孔性二氧化矽薄膜實施

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂



## 五、發明說明 ( 34 )

電子線照射或紫外線照射，提升薄膜強度亦可。又，流動性二氧化矽前驅物 (A) 為具有 (甲基) 丙烯酸酯基時以進行電子線照射或紫外線照射為佳。此時，例如塗佈後的硬化處理之前，同時、及/或、之後、進行電子線照射或紫外線照射。此情況下系統內的氧由氮素等惰性氣體取代進行。

本發明的多孔性二氧化矽薄膜之膜厚雖無特別限定，但例如使用於單層反射防止膜時，50~1,000nm 的範圍內的值為佳。膜厚若未達 50nm 時，會有反射防止效果降低的情況，另一方面，膜厚超過 1,000nm 時，光的任意位相會混亂而干擾使反射防止效果降低。反射防止膜為單層時，其膜厚為 50~500nm 的範圍內之值為佳，60~200nm 的範圍內之值為更佳。

由本發明的塗佈組成物所得的低折射率多孔性二氧化矽薄膜，例如對眼鏡鏡片、蛙鏡鏡片、隱形眼鏡鏡片等眼鏡領域；車窗、儀表板、導航系統等汽車領域；玻璃窗等住宅、建築領域；溫室的光透過性薄膜或薄片等農藝領域；太陽電池、光電池、雷射等能量領域；TV 陰極射線管、筆記型電腦、車內電視、液晶錄影機、投影電視、光纖維、光碟片等電子情報機器領域；燈泡、螢光燈、鏡、時鐘等家用品領域；玻璃陳列櫃、匾額、半導體平板印刷術、影印機等業務用領域；液晶遊樂機、柏青哥檯玻璃、遊戲機等娛樂領域等，使用於必須預防光倒影及/或提高光透過性之光透過性光學基板的表面塗佈上。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 35 )

以下經由實施例及比較例對本發明做具體說明，但本發明不受這些例子任何限定。

實施例及比較例中，作為基板使用光學薄膜與直徑 3 英吋的矽晶圓。光學薄膜使用日本國東洋紡績股份有限公司製 cosmochainA4300、188 微米膜厚、二軸延伸聚對苯二甲酸乙二醇酯 (PET)。

實施例及比較例中的測定及評估如下方法進行。

### (1) 流動性二氧化矽前驅物的重量平均分子量

二氧化矽前驅物溶解於四氫呋喃中得到之溶液賦予凝膠滲透層析法 (GPC)，做成由標準單分散聚乙二醇所得到之校正曲線，求出重量平均分子量。GPC 的條件如下。

GPC 裝置：日本靈島津製作所製之凝膠滲透層析法 10A 系列

管柱：SHODEX KF-804L (日本國昭和電工 (股) 製)  
以直列方式連接使用。

管柱溫度：40℃

移動相：四氫呋喃 (流量：1.0ml/min)

檢測器：差示折射率儀

### (2) 鹼性化合物的水溶液的 pH

使用日本國堀場製作所製作的 pH 測試儀 D-12 進行測定。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 36 )

## (3) 鹼性化合物的蒸氣壓

鹼性化合物的蒸氣壓依據日本化學會編「第4版 實驗化學講座 4 熱・壓力」(1992年,日本國丸善股份有限公司發行)的第381頁所記載的沸點法進行測定。且,0.1kPa、100℃下不顯示沸點的鹼性化合物於100℃下的蒸氣壓視為未達1.0kPa。又,氨水的情況,因氨水具有揮發性故蒸氣壓超過1.3kPa。

(4) 對鹼性化合物中的鹼性羥基及鹼性氮原子之總莫耳數的流動性二氧化矽前驅物中矽原子莫耳數的比(以下有時稱為「鹼性化合物的對矽莫耳比」)

對「莫耳的含於流動性二氧化矽前驅物的全矽原子而言,鹼性化合物中的鹼性羥基及鹼性氮原子之總莫耳量,可由烷氧基矽烷使用量與鹼性化合物添加量算出。

## (5) 塗佈組成物(塗佈溶液)的外觀

由目視做判斷。若無白濁或沈澱時以「良」表示。若有沈澱析出時以「析出」表示。

## (6) 塗佈組成物(塗佈溶液)的粘度

使用日本國東機產業(股)製作RE550L粘度計,於25℃下測定。

## (7) 透過率及入射角12°下的反射率(絕對反射率)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

### 五、發明說明 ( 37)

透過率及入射角  $12^\circ$  下的反射率 (絕對反射率) 使用日本國 (股) 島津製作所製作的分光光度計 MPC-2200。

#### (8) 折射率及空隙率

折射率 (對 1.95eV 光之值) 及空隙率使用法國 JOBIN YVON 公司製的分光 ellipsometer, 形成矽晶圓後測定。

#### (9) 霧值

霧值的測定使用日本國日本電色工業股份有限公司製的濁度計 NDH2000。

#### (10) 鉛筆硬度

鉛筆硬度的測定為使用 JISK5400 記載的 1kg 負荷下塗佈於 PET 薄膜上之樣品進行測試。

#### (11) 薄膜的外觀

經巨視做判斷。若無觀察到均勻成膜有散射光時以「良」表示。有一部份剝離時，觀察到部分剝離且散射光時以「有散射光」表示。

且，所有實施例及比較例的旋轉塗佈，於室溫，使用日本國 mikasa (股) 製，SPINCOATER 1H-D2，於 500rpm 下進行 3 秒，1000rpm 下進行 60 秒。

又，所有實施例及比較例的乾燥皆使用熱風循環乾燥機 (日本國 Yamato 科學 (股) 製 DKN-401)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 38 )

## 實施方式

## 實施例 1

14.8g 的甲基三乙氧基矽烷 (83.1mmol 全量完全水解縮合所得之二氧化矽的量為 5.58g) 與 4.3g (20.7mmol 全量完全水解縮合所得之二氧化矽的量為 1.24g) 之混合溶液中，於 50℃ 下經 5 小時慢慢添加 7.0g 的水與 0.059g 的磷酸 (酸觸媒) 之混合溶液而進行水解縮聚合，得到含有流動性二氧化矽前驅物 (A) 的反應混合液。該反應液中添加 6.82g 的聚乙二醇二甲醚 (有機化合物 (C)) (重量平均分子量為 600，實質上無沸點)、5.0g 的丙二醇單甲醚經攪拌後室溫下濃縮至全量約 15g，除去水、乙醇、丙二醇單甲醚。所得之濃縮物中之流動性二氧化矽前驅物 (A) 之重量平均分子量為 31,400。該濃縮物中添加丙二醇單甲醚，得到 68.2g 的含有流動性二氧化矽前驅物 (A) 之混合液 (該混合液中的流動性二氧化矽前驅物 (A) 完全縮聚合所得之二氧化矽，對該混合液的重疊比為 0.1。以下該混合液稱為高濃度流動性二氧化矽前驅物混合液)。

準備兩份的 2.5g 的水與 2.5g 的丙二醇單甲醚所成之混合溶劑 (溶劑 (D))，其中一份溶解 1.0g 的上述高濃度流動性二氧化矽前驅物混合液 (Si=1.5mmole)，另外一份溶解 0.5g (0.15mmol) (pH=13.1，實質上無蒸氣壓) 的氫氧化鈉 (鹼性化合物 (B)) 之 1N 水溶液，得到 2 份溶液。混合所得的 2 份溶液，室溫下使用磁棒於 500rpm 下攪拌

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 五、發明說明 ( 39 )

30 分鐘，得到塗佈組成物。

其次，該組成物使用旋轉塗佈法，進行 PET 光學薄膜及矽晶圓上進行塗佈，形成薄膜。

所得之薄膜於 100℃ 下 1 分鐘乾燥而硬化薄膜，經由此得到流動性二氧化矽前驅物 (A) 轉換成二氧化矽之硬化薄膜。

且，PET 薄膜時同樣於裏面亦進行塗佈、乾燥。

其後，以硬化薄膜被覆的 PET 薄膜及矽晶圓於室溫下於水/乙醇混合溶劑 (萃取用溶劑) (水/乙醇重量比 = 50/50) 浸漬 10 秒，由硬化薄膜除去聚乙二醇二甲醚 (有機化合物 (C))，藉由此得到多孔性二氧化矽薄膜 (光學薄膜及矽晶圓以多孔性二氧化矽薄膜被覆)。

以多孔性二氧化矽薄膜被覆的光學薄膜及矽晶圓於 100℃ 下進行 1 分鐘乾燥。

光學薄膜的入射角為 12° 下之絕對反射率測定中，顯示波長 540nm 時的最小反射角，未以多孔性二氧化矽薄膜被覆時，8.2% 者抑制至 0.1%，又最小反射率之波長 (540nm) 下的透過率，未以多孔性二氧化矽薄膜被覆時為 91.5% 者，以多孔性二氧化矽薄膜被覆時提高至 99.0%。測定矽晶圓同樣地以多孔性二氧化矽薄膜被覆時的折射率時為較佳的 1.210 (空隙率 38.5%)。鉛筆硬度以 HB 表示。結果如表 1 與圖 1 (反射率) 及圖 2 (透過率) 所示。

## 實施例 2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 40 )

改為 0.15g 的 1N-氫氧化鈉水溶液，使用 0.0065g 的重量平均分子量為 600 的聚伸乙基亞胺（N 原子莫耳數為 0.15mmol）（pH=11.3，實質上無蒸氣壓）以外進行與實施例 1 相同的操作。

波長 525nm 下最小反射率為 0.1%，其波長下的透過率為 99.2%。折射率 1.231、空隙率為較佳之 32.7%。結果如表 1 所示。

## 實施例 3

改為 0.15g 的 1N-氫氧化鈉水溶液，使用 0.0055g 的聚伸乙基四胺（N 原子莫耳數為 0.15mmol）（pH=11.7，100℃下的蒸氣壓為 0.27kPa）以外進行與實施例 1 相同的操作。

波長 520nm 下最小反射率為 0.2%，其波長下的透過率為 99.0%。空隙率為較佳之 34.5%、折射率為較佳之 1.227。結果如表 1 所示。

## 實施例 4

改為 0.15g 的 1N-氫氧化鈉水溶液，使用 0.0057g 的四伸乙基五胺（N 原子莫耳數為 0.15mmol）（pH=11.6，100℃下的蒸氣壓為 0.1kPa）以外進行與實施例 1 相同的操作。

波長 550nm 下最小反射率為 0.3%，其波長下的透過率為 99.1%。空隙率為較佳之 36.1%、折射率為較佳之 1.218。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 4 )

。結果如表 1 所示。

## 實施例 5

改為 0.15g 的 1N-氫氧化鈉水溶液，使用 0.15g 的 20 重量 % 之四（正丙基）鉍氫氧化物水溶液（OH 基莫耳數為 0.15mmol）（pH = 13.0，實質上無蒸氣壓）以外進行與實施例 1 相同的操作。

波長 560nm 下最小反射率為 0.3%，其波長下的透過率為 99.0%。空隙率為較佳之 43.5%、折射率為較佳之 1.193。鉛筆硬度以 HB 表示。結果如表 2 所示。

## 實施例 6

改為 2.5g 的水與 2.5g 的丙二醇單甲醚所成溶液，使用 4.0g 的甲基乙基酮與 1.0g 的丙二醇單甲醚所成溶液以外進行與實施例 2 相同的操作。

波長 540nm 下最小反射率為 0.1%，其波長下的透過率為 99.0%。空隙率為 31.6%、折射率為較佳之 1.235。結果如表 2 所示。

## 實施例 7

改為 2.5g 的水與 2.5g 的丙二醇單甲醚所成溶液，使用 4.0g 的甲基乙基酮與 1.0g 的丙二醇單甲醚所成溶液以外進行與實施例 5 相同的操作。

波長 580nm 下最小反射率為 0.2%，其波長下的透過率

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線



## 五、發明說明 ( 42 )

為 98.9%。空隙率為 40.8%、折射率為較佳之 1.203。結果如表 2 所示。

## 實施例 8

使用 15 小時室溫下保存的二氧化矽前驅物/脂肪族聚醚組成物以外，其他進行與實施例 5 相同的操作。

波長 575nm 下最小反射率為 0.3%，其波長下的透過率為 99.1%。空隙率為 42.2%、折射率為較佳之 1.197。結果如表 2 所示。

## 實施例 9

改成 0.015g 的 20 重量%的四（正丙基）鉍氫氧化物水溶液以外，進行與實施例 5 相同的操作。

波長 540nm 下最小反射率為 0.1%，其波長下的透過率為 99.0%。空隙率為 38.9%、折射率為較佳之 1.209。結果如表 3 所示。

## 比較例 1

改為 0.15g 的 1N-氫氧化鈉水溶液，使用 0.013g 的 20 重量%氨水溶液（OH 基莫耳數為 0.15mmol）（pH=11.4，蒸氣壓超過 1.3kPa）以外，進行與實施例 1 相同之操作。

波長 540nm 下最小反射率為 3.1%，抑制效果差。折射率為較高的 1.406。又，觀測到一部分的膜剝離。鉛筆硬度為 2B 下有傷痕。結果如表 3 所示。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

## 五、發明說明 ( 43 )

## 比較例 2

添加氨水所得之塗佈組成物於 40℃ 下經 2 小時攪拌後，進行光學 PET 薄膜的塗佈以外，其他進行與比較例 1 相同之操作。

波長 440nm 下最低反射率為 1.6%。霧值為較高之 1.92。  
。結果如表 3 所示。

## 比較例 3

改為 0.15g 的 1N-氫氧化鈉水溶液，使用 0.0052g 的二仲乙基三胺（N 原子莫耳數為 0.15mmol）（pH=11.5，100℃ 下的蒸氣壓為 2.0kPa）以外進行與實施例 1 相同的操作。

波長 580nm 下最小反射率為 1.3%，抑制效果差。折射率為較高的 1.343。結果如表 3 所示。

## 比較例 4

改為 0.15g 的 1N-氫氧化鈉水溶液，使用 0.018g 的三羥基甲基胺甲烷（N 原子莫耳數為 0.15mmol）（pH=10.4，100℃ 下的蒸氣壓未達 0.1kPa）以外進行與實施例 1 相同的操作。

波長 550nm 下最小反射率為 1.6%，抑制效果差。折射率為較高的 1.356。結果如表 4 所示。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 44 )

## 比較例 5

0.15g 的 1N-氫氧化鈉水溶液改為 0.015g 的 0.1N-氫氧化鈉水溶液以外進行與實施例 1 相同的操作。

波長 460nm 下最小反射率為 1.1%，抑制效果低。折射率為較高的 1.337。結果如表 4 所示。

## 比較例 6

改為 1.5g 的 1N-氫氧化鈉水溶液改為 0.015g 的 0.1N-氫氧化鈉水溶液以外進行與實施例 1 相同的操作。

波長 580nm 下最小反射率為 1.0%。折射率為 1.272，波長為 580nm 下的透過性為 93.0% 之提升效果低。結果如表 4 所示。

## 比較例 7

混合 8.3g 的四乙氧基矽烷 (40mmol，全量完全水解縮合所得之二氧化矽量為 2.4g)、1.5g 的二甲基二乙氧基矽烷 (10mmol，全量完全水解縮合所得之二氧化矽量為 0.74g)、11.5g 的乙醇、6.5g 的水、2.5g 的 0.1N-硝酸，經一夜、室溫下攪拌。所得之流動性二氧化矽前驅物的重量平均分子量為 1,200。其中添加 9.1g 的聚乙二醇二乙醚 (重量平均分子量為 600)，得到含有流動性二氧化矽前驅物的混合液 (該混合物中的流動性二氧化矽前驅物經完全縮聚合後所得之二氧化矽為，對該混合液的重量的比為 0.08。以下稱該混合液為高濃度流動性二氧化矽前驅物混合液)。使用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

### 五、發明說明 ( 49 )

該高濃度流動性二氧化矽前驅物混合液與實施例 1 相同，調製出塗佈組成物，進行旋轉塗佈。

波長 520nm 下最小反射率為 2.2%。其波長下的透過性為 94.6% 其提升效果低，且觀測到薄膜一部份剝離。結果如表 4 所示。

#### 比較例 8

於室溫下混合 1.6g 的四乙氧基矽烷 (7.7mmol)、2.9g 的水、2.0g 的乙醇、0.77g 的 1N-氫氧化鈉水溶液，經攪拌，產生析出物，無法塗佈。結果如表 4 所示。

#### 比較例 9

依據日本國特開平 6-299091 號公報，將 50g 的四乙氧基矽烷、414g 的無水乙醇、及 14.6g 的 25% 的氨水放入密閉玻璃容器中，室溫下放置 4 天，得到乙醇分散的 3 重量 % 膠態二氧化矽分散液。將此以 0.2  $\mu$ m 特氟隆膜過濾器過濾。

再將 20.8g 四乙氧基矽烷、172g 的無水乙醇、7.24g 的 0.15N-鹽酸水溶液放入密閉玻璃容器中，室溫下放置 4 天，得到 3 重量 % 有機矽氧烷溶液。將此以 0.2  $\mu$ m 特氟隆膜過濾器過濾。

將如此所得之 90g 的膠態狀二氧化矽分散液與 10g 的有機矽氧烷溶液放入玻璃容器中，經 2 小時攪拌混合後均勻。室溫下放置一晚後熟成後得到塗佈組成物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

### 五、發明說明 ( 45 )

該高濃度流動性二氧化矽前驅物混合液與實施例 1 相同，調製出塗佈組成物，進行旋轉塗佈。

波長 520nm 下最小反射率為 2.2%。其波長下的透過性為 94.6% 其提升效果低，且觀測到薄膜一部份剝離。結果如表 4 所示。

#### 比較例 8

於室溫下混合 1.6g 的四乙氧基矽烷 (7.7mmol)、2.9g 的水、2.0g 的乙醇、0.77g 的 1N-氫氧化鈉水溶液，經攪拌，產生析出物，無法塗佈。結果如表 4 所示。

#### 比較例 9

依據日本國特開平 6-299091 號公報，將 50g 的四乙氧基矽烷、414g 的無水乙醇、及 14.6g 的 25% 的氨水放入密閉玻璃容器中，室溫下放置 4 天，得到乙醇分散的 3 重量 % 膠態二氧化矽分散液。將此以 0.2  $\mu$ m 特氟隆膜過濾器過濾。

再將 20.8g 四乙氧基矽烷、172g 的無水乙醇、7.24g 的 0.15N-鹽酸水溶液放入密閉玻璃容器中，室溫下放置 4 天，得到 3 重量 % 有機矽氧烷溶液。將此以 0.2  $\mu$ m 特氟隆膜過濾器過濾。

將如此所得之 90g 的膠態狀二氧化矽分散液與 10g 的有機矽氧烷溶液放入玻璃容器中，經 2 小時攪拌混合後均勻。室溫下放置一晚後熟成後得到塗佈組成物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 46 )

使用此進行 PET 薄膜的旋轉塗佈，經 100℃，1 分鐘乾燥。得到的膜之霧值為較高之 2.1。又，波長 580nm 下最小反射率為 0.8%。

## 比較例 10

依據日本國特開平 3-199043 號公報之實施例 2，稱取 17.83g 的甲基三乙氧基矽烷，添加 13.82g 的乙醇及 22.24g 的 1-丁醇混合，做成均勻溶液。該溶液中添加 10.8g 的水、0.49g 的磷酸，更攪拌 60 分鐘。該溶液中加入 13.82g 的乙醇、22.24g 的 1-丁醇及 3.3g 的聚乙二醇（重量平均分子量為 2,000），更攪拌 10 分鐘者做成塗佈組成物。繼續將光學 PET 薄膜浸漬於塗佈組成物中，慢慢地撈起，於光學 PET 薄膜上形成薄膜。於 120℃ 下進行 2 分鐘的乾燥後，浸漬於乙醇中，進行聚醚的萃取時，觀測到表面層的剝離現象。繼續再進行 120℃ 下進行 2 分鐘的乾燥。

所得之樣品，於廣泛的波長範圍下其反射率為 1% 以下，但因表面層有部分剝離故表面並不平坦，其為不耐於 2B 鉛筆硬度之脆膜。

## 實施例 10

7.1g (40mmol) 的甲基三乙氧基矽烷與 12.5g (60mmol) 的四乙氧基矽烷的之混合溶液中，一邊徐徐滴入 12.9g 的水與 0.06g 的混合溶液，一邊進行 50℃ 下 5 小時的水解縮聚合，得到含有流動性二氧化矽前驅物 (A) 的反應液。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 五、發明說明 ( 47)

1.33g 的所得反應液中加入 0.064g 的 1N-氫氧化鈉水溶液、2.89g 的水、7.23g 的丙二醇單甲醚、4.34g 的甲基異丙基酮混合溶液，更添加 0.20g 的甘油基三乙酸酯 ( $C_9H_{14}O_5$ ，分子量 218.2、對碳數的氧原子比 = 0.67)，室溫下經 1 小時攪拌，得到二氧化矽前驅物/鹼性化合物/甘油基三乙酸酯組成物（塗佈組成物）。

其次，該組成物經由旋轉塗佈法以 1000rpm，30 秒塗佈於 PET 薄膜上，120℃ 下進行 2 分鐘的乾燥。所得之附有塗膜的薄膜浸漬於水/乙醇（50/50 重量份）萃取用溶液 30 分鐘，萃取出甘油基三乙酸酯。再度進行 120℃ 下 30 秒的乾燥，得到被覆多孔性二氧化矽薄膜之 PET 薄膜。

對於所得之光學薄膜，未以多孔性二氧化矽薄膜被覆的面以砂紙磨成粗糙面，使用黑色簽字筆塗黑，進行由未以多孔性二氧化矽薄膜被覆之面的反射消失處理後，測定經多孔性二氧化矽薄膜被覆之面的入射角 12° 下的絕對反射率時，於 610nm 下的最小反射率為 0.15%。霧值為 0.68，鉛筆硬度為 H。結果如表 5 所示。

## 實施例 11

取代甘油基三乙酸酯使用蔗糖八乙酸酯 ( $C_{28}H_{36}O_{19}$ ，分子量為 678.6，對碳原子的氧原子比 = 0.68) 以外，進行與實施例 10 相同操作。

所得之光學薄膜於 690nm 下最小反射率為 0.10%。霧值為 0.73，鉛筆硬度為 H。結果如表 5 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 五、發明說明 ( 48 )

## 實施例 12

取代聚乙二醇二甲醚使用日本國東京化成工業股份有限公司製的聚烯二甲醚，作為萃取溶劑使用水/丙酮溶劑（20/80 重量%），進行實施例 10 所記載的絕對反射率測定法以外，進行與實施例 7 相同的操作。

所得之光學薄膜於 575nm 下最低反射率為 0.1%。霧值為 0.98，鉛筆硬度為 HB。結果如表 5 所示。

## 實施例 13

取代甘油基三乙酸鹽，使用對二氧化矽的重量比為 1 的聚乙二醇二甲醚以外，進行與實施例 10 相同的操作。溶劑萃取時間作為 120 秒，於 630nm 下的最小反射率為 0.8%，霧值為 0.95，鉛筆硬度為 H。結果如表 6 所示。

## 實施例 14

溶劑萃取時間為 600 秒以外，進行與實施例 13 相同的操作。於 630nm 下的最小反射率為 0.3%，霧值為 0.94，鉛筆硬度為 H。結果如表 6 所示。

## 比較例 11

取代甘油基三乙酸酯，使用對二氧化矽重量比為 3 之 1,2-二甲氨基乙烷（沸點 85℃）以外，進行實施例 10 相同的操作。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線



## 五、發明說明 ( 49 )

霧值為 0.68，鉛筆硬度為 2H，最小反射率為 3.4%（波長 590nm 下顯示最小反射率），抑制效果低。結果如表 6 所示。

## 實施例 15

將 222g（1.245mol，全量完全水解縮合所得之二氧化矽的量為 83.4g）的甲基三乙氧基矽烷與 72g（0.346mol，全量完全水解縮合所得之二氧化矽的量為 20.8g）的四乙氧基矽烷之混合溶液中，慢慢添加 92g 的水與 19.1ml 的日本國三菱化學股份有限公司製離子交換樹脂 DiyaionRCP160（1.5meq/mL-R）於 50℃ 下，5 小時進行水解縮合反應，得到含有流動性二氧化矽前驅物（A）的反應液。經過率處理將離子交換樹脂除去後，該反應液作為有機化合物（C）添加 104.2g 的聚乙二醇二甲醚（重量平均分子量為 600，實質上無沸點），更添加丙二醇單甲醚，得到 1042g 的含流動性二氧化矽前驅物（A）之混合液（該混合液中的流動性二氧化矽前驅物（A）完全縮聚合後所得之二氧化矽，對該混合液之重量比為 0.1。以下稱該混合液為高濃度流動性二氧化矽前驅物混合液）。該高濃度流動性二氧化矽前驅物混合液中的流動性二氧化矽前驅物（A）的重量平均分子量為 7,600。

準備兩份的 4.0g 的甲基異丁酮與 1.0g 的丙二醇單甲醚所成之混合溶劑，其中一份溶解 1.0g 的上述高濃度流動性二氧化矽前驅物混合液（Si=1.5mmole），另外一份溶解

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

FREE

### 五、發明說明 ( 50 )

0.15g (OH 莫耳數為 0.15mmol) (pH=13.0, 實質上無蒸氣壓) 的 20 重量% 四 (正丙基) 鉍氫氧化物水溶液, 混合所得的 2 份溶液得到塗佈組成物。

其次, 該組成物使用旋轉塗佈法, 進行 PET 光學薄膜的塗佈, 繼續於 120℃ 下進行 2 分鐘乾燥。其後, 以塗佈組成物的薄膜被覆的 PET 薄膜及矽晶圓於室溫下 30 秒浸漬於水/乙醇混合溶劑 (萃取用溶劑) (水/乙醇重量比 = 50/50) 中, 再次於 120℃ 下進行 2 分鐘乾燥得到

經多孔性二氧化矽薄膜被覆的光學薄膜。

對於所得之光學薄膜, 未以多孔性二氧化矽薄膜被覆的面以砂紙磨成粗糙面, 使用黑色簽字筆塗黑, 進行由未以多孔性二氧化矽薄膜被覆的面之反射的處理後, 測定經多孔性二氧化矽薄膜被覆之面的入射角 12° 下的絕對反射率時, 於 600nm 下的最小反射率為 0.15%。霧值為 0.92, 鉛筆硬度為 HB。結果如表 7 所示。

#### 實施例 16

取代 0.15g 的 20 重量% 四 (正丙基) 鉍氫氧化物水溶液, 使用 2.5mg 的 2.25 重量% 四 (正丙基) 鉍氫氧化物水溶液以外, 進行與實施例 15 相同的操作。

波長 610nm 下最小反射率 0.5%。霧值為 0.88, 鉛筆硬度 H。結果如表 7 所示。

#### 實施例 17

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 51)

取代 0.15g 的 20 重量%四（正丙基）鉍氫氧化物水溶液，使用 75.0mg 的 2.25 重量%四（正丙基）鉍氫氧化物水溶液以外，進行與實施例 15 相同的操作。又，矽晶圓亦進行旋轉塗佈，測定其折射率。有關反射率，於波長 610nm 下最小反射率 0.15%。霧值為 0.81%，鉛筆硬度 H，折射率為 0.21。結果如表 7 所示。

## 實施例 18

改變 22.5 重量%四（正丙基）鉍氫氧化物水溶液為 0.105g 以外進行與實施例 17 相同的操作。於波長 590nm 下最小反射率 0.15%。霧值為 0.95%，鉛筆硬度 H，折射率為 1.21。結果如表 7 所示。

## 實施例 19

取代 0.15g 的 20 重量%四（正丙基）鉍氫氧化物水溶液，使用 0.18g 的 22.5 重量%的四（正丙基）鉍氫氧化物水溶液，進行矽晶圓上的旋轉塗佈，測定折射率以外，進行與實施例 15 相同的操作。折射率為 1.27。結果如表 7 所示。

## 實施例 20

取代 0.15g 的 20 重量%四（正丙基）鉍氫氧化物水溶液，使用 0.27g 的 22.5 重量%的四（正丙基）鉍氫氧化物水溶液，進行矽晶圓上的塗佈，以橢圓測厚儀測定折射率

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 52 )

以外，進行與實施例 19 相同的操作。折射率為 1.31。結果如表 8 所示。

### 實施例 21

使用實施例 1 所得之高濃度流動性二氧化矽前驅物混合物，取代 0.15g 的 20 重量%的四（正丙基）鉍氫氧化物水溶液，使用 47mg 的 22.5 重量%四（正丙基）鉍氫氧化物水溶液以外，進行與實施例 15 相同的操作。又，矽晶圓上亦進行旋轉塗佈，測定折射率。有關反射率，於波長 600nm 下顯示最小反射率為 0.10%。霧值為 0.83%，鉛筆硬度為 H，折射率為 1.21。結果如表 8 所示。

### 實施例 22

實施例 1 所得之高濃度流動性二氧化矽前驅物混合液以外，進行與實施例 18 相同之操作。

於波長 590nm 下最小反射率為 0.15%。霧值為 0.92%，鉛筆硬度為 H，折射率為 1.21。結果如表 8 所示。

### 實施例 23

使用實施例 1 所得之高濃度流動性二氧化矽前驅物混合物，取代 0.15g 的 20 重量%四（正丙基）鉍氫氧化物水溶液，使用 0.23g 的 22.5 重量%四（正丙基）鉍氫氧化物水溶液以外，進行與實施例 16 相同操作。

於波長 610nm 下最小反射率為 0.25%。霧值為 0.97%

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 五、發明說明 ( 53 )

鉛筆硬度為 HB，折射率為 1.30。結果如表 8 所示。

## 實施例 24

使用實施例 1 所得之高濃度流動性二氧化矽前驅物混合物，取代 0.15g 的 20 重量%四（正丙基）鉍氫氧化物水溶液，使用 0.27g 的 22.5 重量%四（正丙基）鉍氫氧化物水溶液以外，進行與實施例 23 相同操作。

於波長 580nm 下最小反射率為 0.35%。霧值為 0.89%  
鉛筆硬度為 HB，折射率為 1.32。結果如表 8 所示。

## 實施例 25

將 7.4g (0.021mol，全量完全水解縮合所得之二氧化矽的量為 2.76g) 的 1,2-雙（三乙氧基甲矽烷基）乙烷、7.4g (0.042mol，全量完全水解縮合所得之二氧化矽的量為 2.79g) 的甲基三乙氧基矽烷、4.8g (0.023mol，全量完全水解縮合所得之二氧化矽的量為 1.38g) 的四乙氧基矽烷之混合溶液中，慢慢添加 6.2g (0.34mol) 的水與 0.06g 的磷酸之混合溶液於 50℃ 下進行水解縮合反應，得到含有流動性二氧化矽前驅物 (A) 的反應液。所得之流動性二氧化矽前驅物 (A) 的重量平均分子量為 3,760。該反應液中添加 6.8g 的聚乙二醇二甲醚（重量平均分子量為 600）、6.8g 的水、29.8g 的丙二醇單甲醚，得到含流動性二氧化矽前驅物 (A) 之混合液（該混合液中的流動性二氧化矽前驅物 (A) 完全縮聚合後所得之二氧化矽，對該混合液之重量比為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 54 )

0.1。以下稱該混合液為高濃度流動性二氧化矽前驅物混合液)。

1.0g 的上述高濃度流動性二氧化矽前驅物混合液與 0.15g ( pH=13.0, 實質上無蒸氣壓 ) ( 該鹼性化合物的對矽莫耳比為 0.10 ) 的 20 重量 % 四 ( 正丁基 ) 鉍氫氧化物水溶液, 添加於 5g 的水與 5g 的丙二醇單甲醚所成溶液中, 調製成塗佈組成物。PET 光學薄膜上進行旋轉塗佈, 繼續於 100°C 下進行 1 分鐘乾燥。裏面亦進行旋轉塗佈並乾燥。

其後, 以塗佈組成物的薄膜被覆的光學薄膜於室溫下 10 秒浸漬於水/乙醇混合溶劑 ( 萃取用溶劑 ) ( 水/乙醇重量比 = 50/50 ) 中, 再次於 100°C 下進行 1 分鐘乾燥得到經低折射率多孔性二氧化矽薄膜被覆的 PET 薄膜。

對於所得之 PET 薄膜, 於 540nm 下顯示最小反射率, 未以多孔性二氧化矽薄膜被覆的 PET 薄膜的反射率為 8.2% 其為被抑制 0.1%。

又, 使用經切成短片狀的上述被覆薄膜, 捲成 2cm 直徑的操作重複 10 次後以光學顯微鏡 ( 日本國 plympus 光學工業 ( 股 ) 製 BH-2 ) ( 倍率 100 倍 ) 進行觀測, 對 PET 上薄膜的破壞痕跡數做調查, 對基板與黏著性做評估。捲曲操作的剝離痕跡, 雖於實施例 1 的樣品中觀察到十字狀的小痕跡, 但於本實施例的樣品中則無觀測到。

## 實施例 26

準備 2 份的 4.0g 的甲基異丁酮與 1.0g 的丙二醇單甲醚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 59 )

所成之混合溶劑，其中一份溶解 1.8g 的實施例 1 所得之高濃度流動性二氧化矽前驅物混合液（Si 原子莫耳數為 2.74mmole）及 0.33g 的水、另外一份溶解 50mg（OH 基莫耳數為 0.055mmol）（pH=13.0，實質上無蒸氣壓）（該鹼性化合物的對矽莫耳比為 0.02）的 22.5 重量% 四（正丙基）鉍氫氧化物水溶液，及 73mg（0.274mmol）的四（正丙基）鉍氫氧化物後，混合所得的 2 份溶液得到塗佈組成物。塗佈組成物的粘度於調製後 1 小時為 0.792mPa·s，20 小時後為 0.798 mPa·s，粘度變化極小，PET 薄膜上形成多孔性二氧化矽薄膜時，經 1 小時後最低反射率為 0.15%（於 670nm），20 小時後的最低反射率為 0.10%（於 670nm），並無觀察到賦予最低反射率的波長變動。

## 比較例 12

除未添加四（正丙基）鉍氫化合物以外，進行與實施例 26 相同之操作。觀測到塗佈組成物的粘度於調製後 1 小時為 0.86mPa·s，20 小時後為 0.94 mPa·s 之粘度變化。

## 比較例 13

濃縮實施例 1 所得之高濃度流動性二氧化矽前驅物混合液，添加 22.5 重量% 的四（正丙基）鉍氫氧化物水溶液、及乙醇，調製出 0.9 重量% 的水、0.2 重量% 的四（正丙基）鉍氫氧化物、2.3 重量% 的丙二醇單甲醚之乙醇塗佈液。該乙醇塗佈液中的鹼性化合物的對矽莫耳比為 0.065。該

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 56 )

乙醇塗佈液中的流動性二氧化矽前驅物完全縮聚合所得之二氧化矽，對該乙醇塗佈液的重量比為 0.01。該乙醇塗佈液的具有羥基，且沸點為 100℃ 以上的高沸點溶劑含有量為 3.1 重量%。該塗佈液以旋轉塗佈法進行矽晶圓上的塗佈時，得到表面粗糙的膜。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



## 五、發明說明 ( 57)

表 1

|                         | 實施例 1                 | 實施例 2                 | 實施例 3                 | 實施例 4                 |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 流動性二氧化矽前驅物(A)           |                       |                       |                       |                       |
| 烷氧基矽烷(比表示莫耳比)           | MTES /TEOS<br>=80 /20 | MTES /TEOS<br>=80 /20 | MTES /TEOS<br>=80 /20 | MTES /TEOS<br>=80 /20 |
| 酸觸媒                     | 磷酸                    | 磷酸                    | 磷酸                    | 磷酸                    |
| 添加量<br>(對 Si 莫耳比)       | 0.006                 | 0.006                 | 0.006                 | 0.006                 |
| 重量平均分子量                 | 31,400                | 31,400                | 31,400                | 31,400                |
| 鹼性化合物(B)                |                       |                       |                       |                       |
|                         | NaOH                  | PEI                   | TETA                  | TEPA                  |
| pH                      | 13.1                  | 11.3                  | 11.7                  | 11.6                  |
| 蒸氣壓(kPa)                | 無                     | 無                     | 0.27                  | <0.1                  |
| 添加量<br>(對 Si 莫耳比)       | 0.10                  | 0.10                  | 0.10                  | 0.10                  |
| 有機化合物(C)                |                       |                       |                       |                       |
| 種類                      | PEGDME                | PEGDME                | PEGDME                | PEGDME                |
| 添加量<br>(對二氧化矽重量比)       | 1.0                   | 1.0                   | 1.0                   | 1.0                   |
| 沸點(°C)                  | 無                     | 無                     | 無                     | 無                     |
| 塗佈溶液                    |                       |                       |                       |                       |
| 溶媒(D)(塗佈溶媒)(比表示<br>重量比) | 水/PGME<br>=50 /50     | 水/PGME<br>=50 /50     | 水/PGME<br>=50 /50     | 水/PGME<br>=50 /50     |
| 外觀                      | 良                     | 良                     | 良                     | 良                     |
| 成膜法                     |                       |                       |                       |                       |
| 基板                      | PET /矽晶圓              | PET /矽晶圓              | PET /矽晶圓              | PET /矽晶圓              |
| 硬化溫度(°C)                | 100                   | 100                   | 100                   | 100                   |
| 硬化時間(秒)                 | 60                    | 60                    | 60                    | 60                    |
| 萃取溶媒(比表示重量比)            | 水/EtOH<br>=50 /50     | 水/EtOH<br>=50 /50     | 水/EtOH<br>=50 /50     | 水/EtOH<br>=50 /50     |
| 萃取時間(秒)                 | 10                    | 10                    | 10                    | 10                    |
| 乾燥溫度(°C)                | 100                   | 100                   | 100                   | 100                   |
| 乾燥時間(秒)                 | 60                    | 60                    | 60                    | 60                    |
| 其他處理                    | —                     | —                     | —                     | —                     |
| 薄膜物性                    |                       |                       |                       |                       |
| 反射率(%)                  | 0.1                   | 0.1                   | 0.2                   | 0.3                   |
| 折射率(1.95eV)             | 1.210                 | 1.231                 | 1.227                 | 1.218                 |
| 空隙率(%)                  | 38.5                  | 32.7                  | 34.5                  | 36.1                  |
| 透過率(%)                  | 99.0                  | 99.2                  | 99.0                  | 99.1                  |
| 霧值(%)                   | —                     | —                     | —                     | —                     |
| 鉛筆硬度                    | HB                    | —                     | —                     | —                     |
| 外觀                      | 良                     | 良                     | 良                     | 良                     |

註: MTES=甲基三乙氧基矽烷、TEOS=三乙氧基矽烷、PEI=聚伯乙基亞胺、TETA=三仲乙基四胺、TEPA=四仲乙基五胺、PEGDME=聚乙二醇二甲醚、PGME=丙二醇單甲醚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 58

表 2

|                         | 實施例 5                 | 實施例 6                 | 實施例 7                 | 實施例 8                 |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 流動性二氧化矽前驅物(A)           |                       |                       |                       |                       |
| 烷氧基矽烷(比表示莫耳比)           | MTES /TEOS<br>=80 /20 | MTES /TEOS<br>=80 /20 | MTES /TEOS<br>=80 /20 | MTES /TEOS<br>=80 /20 |
| 酸觸媒                     | 磷酸                    | 磷酸                    | 磷酸                    | 磷酸                    |
| 添加量<br>(對 Si 莫耳比)       | 0.006                 | 0.006                 | 0.006                 | 0.006                 |
| 重量平均分子量                 | 31,400                | 31,400                | 31,400                | 31,400                |
| 鹼性化合物(B)                |                       |                       |                       |                       |
|                         | TPAH                  | PEI                   | TPAH                  | TPAH                  |
| pH                      | 13.0                  | 11.3                  | 13.0                  | 13.0                  |
| 蒸氣壓(kPa)                | 無                     | 無                     | 無                     | 無                     |
| 添加量<br>(對 Si 莫耳比)       | 0.10                  | 0.10                  | 0.10                  | 0.10                  |
| 有機化合物(C)                |                       |                       |                       |                       |
| 種類                      | PEGDME                | PEGDME                | PEGDME                | PEGDME                |
| 添加量<br>(對二氧化矽重量比)       | 1.0                   | 1.0                   | 1.0                   | 1.0                   |
| 沸點(°C)                  | 無                     | 無                     | 無                     | 無                     |
| 塗佈溶液                    |                       |                       |                       |                       |
| 溶媒(D)(塗佈溶媒)(比表示<br>重量比) | 水/PGME<br>=50 /50     | PGME /MEK<br>=20 /8   | PGME /MEK<br>=20 /8   | 水/PGME<br>=50 /50     |
| 外觀                      | 良                     | 良                     | 良                     | 良                     |
| 成膜法                     |                       |                       |                       |                       |
| 基板                      | PET /矽晶圓              | PET /矽晶圓              | PET /矽晶圓              | PET /矽晶圓              |
| 硬化溫度(°C)                | 100                   | 100                   | 100                   | 100                   |
| 硬化時間(秒)                 | 60                    | 60                    | 60                    | 60                    |
| 萃取溶媒(比表示重量比)            | 水/EtOH<br>=50 /50     | 水/EtOH<br>=50 /50     | 水/EtOH<br>=50 /50     | 水/EtOH<br>=50 /50     |
| 萃取時間(秒)                 | 10                    | 10                    | 10                    | 10                    |
| 乾燥溫度(°C)                | 100                   | 100                   | 100                   | 100                   |
| 乾燥時間(秒)                 | 60                    | 60                    | 60                    | 60                    |
| 其他處理                    | —                     | —                     | —                     | 15 時間<br>室溫放置         |
| 薄膜物性                    |                       |                       |                       |                       |
| 反射率(%)                  | 0.3                   | 0.1                   | 0.2                   | 0.3                   |
| 折射率(1.95eV)             | 1.193                 | 1.235                 | 1.203                 | 1.197                 |
| 空隙率(%)                  | 43.5                  | 31.6                  | 40.8                  | 42.2                  |
| 透過率(%)                  | 99.0                  | 99.0                  | 98.9                  | 99.1                  |
| 霧值(%)                   | —                     | —                     | —                     | —                     |
| 鉛筆硬度                    | HB                    | —                     | HB                    | —                     |
| 外觀                      | 良                     | 良                     | 良                     | 良                     |

註: MTES=甲基三乙氧基矽烷、TEOS=三乙氧基矽烷、TPAH=四丙基銨氫氧化  
 物、PEI=聚仲乙基亞胺、PEGDME=聚乙二醇二甲醚、PGME=丙二醇單甲  
 醚、MEK=甲基乙基酮

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

終

FREE

## 五、發明說明 ( 59 )

表 3

|                         | 實施例 9                 | 比較例 1                 | 比較例 2                 | 比較例 3                 |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 流動性二氧化矽前驅物(A)           |                       |                       |                       |                       |
| 烷氧基矽烷(比表示莫耳比)           | MTES /TEOS<br>=80 /20 | MTES /TEOS<br>=80 /20 | MTES /TEOS<br>=80 /20 | MTES /TEOS<br>=80 /20 |
| 酸觸媒                     | 磷酸                    | 磷酸                    | 磷酸                    | 磷酸                    |
| 添加量<br>(對 Si 莫耳比)       | 0.006                 | 0.006                 | 0.006                 | 0.006                 |
| 重量平均分子量                 | 31,400                | 31,400                | 31,400                | 31,400                |
| 鹼性化合物(B)                |                       |                       |                       |                       |
|                         | TPAH                  | NH <sub>3</sub> 水溶液   | NH <sub>3</sub> 水溶液   | DETA                  |
| pH                      | 13.0                  | 11.4                  | 11.4                  | 11.5                  |
| 蒸氣壓(kPa)                | 無                     | >1.3                  | >1.3                  | 2.0                   |
| 添加量<br>(對 Si 莫耳比)       | 0.01                  | 0.1                   | 0.1                   | 0.1                   |
| 有機化合物(C)                |                       |                       |                       |                       |
| 種類                      | PEGDME                | PEGDME                | PEGDME                | PEGDME                |
| 添加量<br>(對二氧化矽重量比)       | 1.0                   | 1.0                   | 1.0                   | 1.0                   |
| 沸點(°C)                  | 無                     | 無                     | 無                     | 無                     |
| 塗佈溶液                    |                       |                       |                       |                       |
| 溶媒(D)(塗佈溶媒)(比表示<br>重量比) | 水/PGME<br>=50 /50     | 水/PGME<br>=50 /50     | 水/PGME<br>=50 /50     | 水/PGME<br>=50 /50     |
| 外觀                      | 良                     | 良                     | 良                     | 良                     |
| 成膜法                     |                       |                       |                       |                       |
| 基板                      | PET /矽晶圓              | PET /矽晶圓              | PET /矽晶圓              | PET /矽晶圓              |
| 硬化溫度(°C)                | 100                   | 100                   | 100                   | 100                   |
| 硬化時間(秒)                 | 60                    | 60                    | 60                    | 60                    |
| 萃取溶媒(比表示重量比)            | 水/EtOH<br>=50 /50     | 水/EtOH<br>=50 /50     | 水/EtOH<br>=50 /50     | 水/EtOH<br>=50 /50     |
| 萃取時間(秒)                 | 10                    | 10                    | 10                    | 10                    |
| 乾燥溫度(°C)                | 100                   | 100                   | 100                   | 100                   |
| 乾燥時間(秒)                 | 60                    | 60                    | 60                    | 60                    |
| 其他處理                    | —                     | —                     | 於 40 °C 下<br>攪拌 2 小時  | —                     |
| 薄膜物性                    |                       |                       |                       |                       |
| 反射率(%)                  | 0.1                   | 3.1                   | 1.6                   | 1.3                   |
| 折射率(1.95eV)             | 1.209                 | 1.406                 | —                     | 1.343                 |
| 空隙率(%)                  | 38.9                  | —                     | —                     | —                     |
| 透過率(%)                  | 99.0                  | —                     | —                     | —                     |
| 霧值(%)                   | —                     | —                     | 1.92                  | —                     |
| 鉛筆硬度                    | —                     | 2B                    | —                     | —                     |
| 外觀                      | 良                     | 一部剝離                  | 有散射光                  | 良                     |

註: MTES=甲基三乙氧基矽烷、TEOS=三乙氧基矽烷、TPAH=四丙基鉍氫氧化物、DETA=二仲乙基三胺、PEGDME=聚乙二醇二甲醚、PGME=丙二醇單甲醚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

59

## 五、發明說明 ( 60 )

表 4

|                         | 比較例 4                 | 比較例 5                 | 比較例 6                 | 比較例 7                      | 比較例 8  |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------------|--------|
| 流動性二氧化矽前驅物(A)           |                       |                       |                       |                            |        |
| 烷氧基矽烷(比表示莫耳比)           | MTES /TEOS<br>=80 /20 | MTES /TEOS<br>=80 /20 | MTES /TEOS<br>=80 /20 | DMDDES<br>/TEOS<br>=20 /80 | TEOS   |
| 酸觸媒                     | 磷酸                    | 磷酸                    | 磷酸                    | 硝酸                         | —      |
| 添加量<br>(對 Si 莫耳比)       | 0.006                 | 0.006                 | 0.006                 | 0.005                      | —      |
| 重量平均分子量                 | 31,400                | 31,400                | 31,400                | 1,200                      | —      |
| 鹼性化合物(B)                |                       |                       |                       |                            |        |
|                         | THMAM                 | NaOH                  | NaOH                  | NaOH                       | NaOH   |
| pH                      | 10.4                  | 13.1                  | 13.1                  | 13.1                       | 13.1   |
| 蒸氣壓(kPa)                | <0.1                  | 無                     | 無                     | 無                          | 無      |
| 添加量<br>(對 Si 莫耳比)       | 0.1                   | 0.01                  | 1.00                  | 0.1                        | 0.1    |
| 有機化合物(C)                |                       |                       |                       |                            |        |
| 種類                      | PEGDME                | PEGDME                | PEGDME                | PEGDME                     | —      |
| 添加量<br>(對二氧化矽重量比)       | 1.0                   | 1.0                   | 1.0                   | 1.0                        | —      |
| 沸點(°C)                  | 無                     | 無                     | 無                     | 無                          | —      |
| 塗佈溶液                    |                       |                       |                       |                            |        |
| 溶媒(D)(塗佈溶媒)(比表示<br>重量比) | 水/PGME<br>=50 /50     | 水/PGME<br>=50 /50     | 水/PGME<br>=50 /50     | 水/EtOH                     | 水/EtOH |
| 外觀                      | 良                     | 良                     | 良                     | 良                          | 析出     |
| 成膜法                     |                       |                       |                       |                            |        |
| 基板                      | PET /矽晶圓              | PET /矽晶圓              | PET /矽晶圓              | PET                        | —      |
| 硬化溫度(°C)                | 100                   | 100                   | 100                   | 100                        | —      |
| 硬化時間(秒)                 | 60                    | 60                    | 60                    | 60                         | —      |
| 萃取溶媒(比表示重量比)            | 水/EtOH<br>=50 /50     | 水/EtOH<br>=50 /50     | 水/EtOH<br>=50 /50     | 水/EtOH<br>=50 /50          | —      |
| 萃取時間(秒)                 | 10                    | 10                    | 10                    | 10                         | —      |
| 乾燥溫度(°C)                | 100                   | 100                   | 100                   | 100                        | —      |
| 乾燥時間(秒)                 | 60                    | 60                    | 60                    | 60                         | —      |
| 其他處理                    | —                     | —                     | —                     | —                          | —      |
| 薄膜物性                    |                       |                       |                       |                            |        |
| 反射率(%)                  | 1.6                   | 1.1                   | 1.0                   | 2.2                        | —      |
| 折射率(1.95eV)             | 1.356                 | 1.337                 | 1.272                 | —                          | —      |
| 空隙率(%)                  | —                     | —                     | 93.0                  | 94.6                       | —      |
| 透過率(%)                  | —                     | —                     | —                     | —                          | —      |
| 霧值(%)                   | —                     | —                     | —                     | —                          | —      |
| 鉛筆硬度                    | —                     | —                     | —                     | —                          | —      |
| 外觀                      | 良                     | 良                     | 有光散射                  | 一部剝離                       | —      |

註: MTES=甲基三乙氧基矽烷、TEOS=三乙氧基矽烷、DMDDES=二甲基二乙氧基矽烷、THMAM=三羥基甲基胺基甲烷、PEGDME=聚乙二醇二甲醚、PGME=丙二醇單甲醚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 61)

表 5

|                         | 實施例 10                      | 實施例 11                      | 實施例 12                |
|-------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------|
| 流動性二氧化矽前驅物(A)           |                             |                             |                       |
| 烷氧基矽烷(比表示莫耳比)           | MTES /TEOS<br>=40 /60       | MTES /TEOS<br>=40 /60       | MTES /TEOS<br>=80 /20 |
| 酸觸媒                     | 磷酸                          | 磷酸                          | 磷酸                    |
| 添加量<br>(對矽莫耳比)          | 0.006                       | 0.006                       | 0.006                 |
| 重量平均分子量                 | 2,550                       | 2,550                       | 2,550                 |
| 鹼性化合物(B)                |                             |                             |                       |
|                         | NaOH                        | NaOH                        | TPAH                  |
| pH                      | 13.1                        | 13.1                        | 13.0                  |
| 蒸氣壓(kPa)                | 無                           | 無                           | 無                     |
| 添加量<br>(對矽莫耳比)          | 0.016                       | 0.16                        | 0.10                  |
| 有機化合物(C)                |                             |                             |                       |
| 種類                      | GTA                         | SOA                         | PVME                  |
| 添加量<br>(對二氧化矽重量比)       | 0.78                        | 0.78                        | 1.0                   |
| 沸點(°C)                  | 258                         | 無                           | 無                     |
| 分子內羥基數                  | 3                           | 8                           | --                    |
| 氧原子數/碳原子數比              | 0.67                        | 0.68                        | --                    |
| 塗佈溶液                    |                             |                             |                       |
| 溶媒(D)(塗佈溶媒)(比表示<br>重量比) | 水/PGME /MIBK<br>=20 /50 /30 | 水/PGME /MIBK<br>=20 /50 /30 | PGME /MIBK<br>=20 /80 |
| 成膜法                     |                             |                             |                       |
| 基板                      | PET                         | PET                         | PET                   |
| 硬化溫度(°C)                | 120                         | 120                         | 120                   |
| 硬化時間(秒)                 | 120                         | 120                         | 120                   |
| 萃取溶媒(比表示重量比)            | 水/EtOH<br>=50 /50           | 水/EtOH<br>=50 /50           | 水/EtOH<br>=20 /80     |
| 浸漬時間(秒)                 | 30                          | 30                          | 30                    |
| 薄膜物性                    |                             |                             |                       |
| 反射率(%)                  | 0.15                        | 0.10                        | 0.10                  |
| 霧值(%)                   | 0.68                        | 0.73                        | 0.98                  |
| 鉛筆硬度                    | H                           | H                           | HB                    |

註: MTES=甲基三乙氧基矽烷、TEOS=四乙氧基矽烷、TPAH=四丙基銨氫氧化物、GTA=甘油基三乙酸酯、SOA=蔗糖八乙酸酯、PVME=聚乙烯甲醚、PGME=丙二醇單甲醚、MIBK=甲基異丁酮

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 62 )

表 6

|                         | 實施例 13                      | 實施例 14                      | 比較例 11                      |
|-------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 流動性二氧化矽前驅物(A)           |                             |                             |                             |
| 烷氧基矽烷(比表示莫耳比)           | MTES /TEOS<br>=40 /60       | MTES /TEOS<br>=40 /60       | MTES /TEOS<br>=40 /60       |
| 酸觸媒                     | 磷酸                          | 磷酸                          | 磷酸                          |
| 添加量<br>(對 Si 莫耳比)       | 0.006                       | 0.006                       | 0.006                       |
| 重量平均分子量                 | 2,550                       | 2,550                       | 2,550                       |
| 鹼性化合物(B)                |                             |                             |                             |
|                         | NaOH                        | NaOH                        | NaOH                        |
| pH                      | 13.1                        | 13.1                        | 13.0                        |
| 蒸氣壓(kPa)                | 無                           | 無                           | 無                           |
| 添加量<br>(對 Si 莫耳比)       | 0.016                       | 0.16                        | 0.16                        |
| 有機化合物(C)                |                             |                             |                             |
| 種類                      | PEGDME                      | PEGDME                      | DME                         |
| 添加量<br>(對二氧化矽重量比)       | 1.0                         | 1.0                         | 3.0                         |
| 沸點(°C)                  | 無                           | 無                           | 85                          |
| 分子內羥基數                  | —                           | —                           | 2                           |
| 氧原子數/碳原子數比              | —                           | —                           | 0.5                         |
| 塗佈溶液                    |                             |                             |                             |
| 溶媒(D)(塗佈溶媒)(比表示<br>重量比) | 水/PGME /MIBK<br>=20 /50 /30 | 水/PGME /MIBK<br>=20 /50 /30 | 水/PGME /MIBK<br>=20 /50 /30 |
| 成膜法                     |                             |                             |                             |
| 基板                      | PET                         | PET                         | PET                         |
| 硬化溫度(°C)                | 120                         | 120                         | 120                         |
| 硬化時間(秒)                 | 120                         | 120                         | 120                         |
| 萃取溶媒(比表示重量比)            | 水/EtOH<br>=50 /50           | 水/EtOH<br>=50 /50           | 水/EtOH<br>=50 /50           |
| 浸漬時間(秒)                 | 120                         | 600                         | 30                          |
| 薄膜物性                    |                             |                             |                             |
| 反射率(%)                  | 0.8                         | 0.3                         | 3.4                         |
| 霧值(%)                   | 0.95                        | 0.94                        | 0.68                        |
| 鉛筆硬度                    | H                           | H                           | 2H                          |

註: MTES=甲基三乙氧基矽烷、TEOS=三乙氧基矽烷、PEGDME=聚乙二醇二甲醚、DME=1,2-二甲氧基乙烷、PGME=丙二醇單甲醚、MIBK=甲基異丁酮

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

FREE

## 五、發明說明 ( 63 )

表 7

|                         | 實施例 15                | 實施例 16                | 實施例 17                | 實施例 18                | 實施例 19                |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 流動性二氧化矽前驅物(A)           |                       |                       |                       |                       |                       |
| 烷氧基矽烷<br>(比表示莫耳比)       | MTES /TEOS<br>=78 /22 | MTES /TEOS<br>=78 /22 | MTES /TEOS<br>=78 /22 | MTES /TEOS<br>=78 /22 | MTES /TEOS<br>=78 /22 |
| 酸觸媒                     | 離子交換樹脂<br>RCP160      | 離子交換樹脂<br>RCP160      | 離子交換樹脂<br>RCP160      | 離子交換樹脂<br>RCP160      | 離子交換樹脂<br>RCP160      |
| 添加量<br>(對 Si 莫耳比)       | 0.019                 | 0.019                 | 0.019                 | 0.019                 | 0.019                 |
| 重量平均分子量                 | 7,600                 | 7,600                 | 7,600                 | 7,600                 | 7,600                 |
| 鹼性化合物(B)                |                       |                       |                       |                       |                       |
| 種類                      | TPAH                  | TPAH                  | TPAH                  | TPAH                  | TPAH                  |
| pH                      | 13.0                  | 13.0                  | 13.0                  | 13.0                  | 13.0                  |
| 蒸氣壓(kPa)                | 無                     | 無                     | 無                     | 無                     | 無                     |
| 添加量<br>(對 Si 莫耳比)       | 0.10                  | 0.0016                | 0.012                 | 0.077                 | 0.13                  |
| 有機化合物(C)                |                       |                       |                       |                       |                       |
| 種類                      | PEGDME                | PEGDME                | PEGDME                | PEGDME                | PEGDME                |
| 添加量<br>(對二氧化矽重量比)       | 1.0                   | 1.0                   | 1.0                   | 1.0                   | 1.0                   |
| 塗佈溶液                    |                       |                       |                       |                       |                       |
| 溶媒(D)(塗佈溶媒)(比表示<br>重量比) | PGME /MIBK<br>=20 /80 | PGME /MIBK<br>=20 /80 | PGME /MIBK<br>=20 /80 | PGME /MIBK<br>=20 /80 | PGME /MIBK<br>=20 /80 |
| 成膜法                     |                       |                       |                       |                       |                       |
| 基板                      | PET                   | PET                   | PET /矽晶圓              | PET /矽晶圓              | 矽晶圓                   |
| 薄膜物性                    |                       |                       |                       |                       |                       |
| 反射率(%)                  | 0.15                  | 0.5                   | 0.15                  | 0.15                  | —                     |
| 折射率(1.95eV)             | —                     | —                     | 1.21                  | 1.21                  | 1.27                  |
| 霧值(%)                   | 0.92                  | 0.88                  | 0.81                  | 0.95                  | —                     |
| 鉛筆硬度                    | HB                    | H                     | H                     | H                     | —                     |

註: MTES=甲基三乙氧基矽烷、TEOS=三乙氧基矽烷、TPAH=四丙基銨氫氧化物、  
PEGDME=聚乙二醇二甲醚、PGME=丙二醇單甲醚、MIBK=甲基異丁酮

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 64 )

表 8

|                         | 實施例 20                | 實施例 21                | 實施例 22                | 實施例 23                | 實施例 24                |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 流動性二氧化矽前驅物(A)           |                       |                       |                       |                       |                       |
| 烷氧基矽烷<br>(比表示莫耳比)       | MTES /TEOS<br>=78 /22 | MTES /TEOS<br>=80 /20 | MTES /TEOS<br>=80 /20 | MTES /TEOS<br>=80 /20 | MTES /TEOS<br>=80 /20 |
| 酸觸媒                     | 離子交換樹脂<br>RCP160      | 磷酸                    | 磷酸                    | 磷酸                    | 磷酸                    |
| 添加量<br>(對 Si 莫耳比)       | 0.019                 | 0.006                 | 0.006                 | 0.006                 | 0.006                 |
| 重量平均分子量                 | 7,600                 | 31,400                | 31,400                | 31,400                | 31,400                |
| 鹼性化合物(B)                |                       |                       |                       |                       |                       |
| 種類                      | TPAH                  | TPAH                  | TPAH                  | TPAH                  | TPAH                  |
| pH                      | 13.0                  | 13.0                  | 13.0                  | 13.0                  | 13.0                  |
| 蒸氣壓(kPa)                | 無                     | 無                     | 無                     | 無                     | 無                     |
| 添加量<br>(對 Si 莫耳比)       | 0.20                  | 0.035                 | 0.077                 | 0.17                  | 0.20                  |
| 有機化合物(C)                |                       |                       |                       |                       |                       |
| 種類                      | PEGDME                | PEGDME                | PEGDME                | PEGDME                | PEGDME                |
| 添加量<br>(對二氧化矽重量比)       | 1.0                   | 1.0                   | 1.0                   | 1.0                   | 1.0                   |
| 塗佈溶液                    |                       |                       |                       |                       |                       |
| 溶媒(D)(塗佈溶媒)(比表示<br>重量比) | PGME /MIBK<br>=20 /80 | PGME /MIBK<br>=20 /80 | PGME /MIBK<br>=20 /80 | PGME /MIBK<br>=20 /80 | PGME /MIBK<br>=20 /80 |
| 成膜法                     |                       |                       |                       |                       |                       |
| 基板                      | 矽晶圓                   | PET /矽晶圓              | PET /矽晶圓              | PET /矽晶圓              | 矽晶圓                   |
| 薄膜物性                    |                       |                       |                       |                       |                       |
| 反射率(%)                  | —                     | 0.10                  | 0.15                  | 0.25                  | 0.35                  |
| 折射率(1.95eV)             | 1.31                  | 1.21                  | 1.21                  | 1.30                  | 1.32                  |
| 霧值(%)                   | —                     | 0.83                  | 0.92                  | 0.97                  | 0.89                  |
| 鉛筆硬度                    |                       | H                     | H                     | HB                    | HB                    |

註: MTES=甲基三乙氧基矽烷、TEOS=三乙氧基矽烷、TPAH=正丙基銨氫氧化物、  
PEGDME=聚乙二醇二甲醚、PGME=丙二醇單甲醚、MIBK=甲基異丁酮

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



## 五、發明說明 ( 65 )

### 產業上可利用性

使用本發明的塗佈組成物，可形成基板上低折射率、高透過性、且高強度的多孔性二氧化矽薄膜。上述多孔性二氧化矽薄膜可適用於被覆光學元件及眼鏡等鏡片、顯示裝置之螢幕等之反射防止膜。

### 圖面簡單說明

圖 1 表示聚對苯二甲酸乙二酯 (PET) 薄膜及以實施例 1 所得之多孔性二氧化矽薄膜被覆之 PET 薄膜的反射率測定結果圖。

圖 2 表示聚對苯二甲酸乙二酯 (PET) 薄膜及以實施例 1 所得之多孔性二氧化矽薄膜被覆之 PET 薄膜的透過率測定結果圖。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

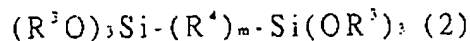
1

1. 一種組成物，其特徵為包含 (A) 至少一種選自下述式 (1)：



(式中，各  $R^1$  分別獨立表示氫原子、碳數 1~10 的烷基、碳數 6~10 的芳基、乙烯基、具有乙烯基的碳數 3~10 的有機基、具有 (甲基) 丙烯醯基之碳數 4~10 的有機基或具有環氧基的碳數 3~10 的有機基，各  $R^2$  分別獨立表示碳數 1~6 的烷基， $n$  表示 0~2 的整數)

所表示的第一烷氧基矽烷類、及下述式 (2)：



(式中，各  $R^3$  分別獨立表示碳數 1~6 的烷基、 $R^4$  表示碳數 1~6 的伸烷基或碳數 6~10 的伸芳基， $m$  表示 0 或 1)

所表示的第二烷氧基矽烷類所成群之烷氧基矽烷於酸觸媒存在下進行水解縮聚合所得之流動性二氧化矽前驅物

(B) 具有至少一種選自鹼性羥基及鹼性氮原子所成群之鹼性化合物，但，該鹼性化合物 (B) 的 0.1N 的水溶液的 pH 為 11 以上，且該鹼性化合物 (B) 的 100℃ 下之蒸氣壓為 1.3kPa 以下，及

(C) 包含沸點為 100℃ 以上，與該流動性二氧化矽前驅物 (A) 相溶之有機化合物的塗佈組成物，

該鹼性化合物 (B) 的量，換算成與該鹼性化合物 (B)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 六、申請專利範圍 2

) 中的該鹼性羥基及鹼性氮原子的總莫耳量時，對 1 莫耳的該流動性二氧化矽前驅物 (A) 中的矽原子而言為 0.0015 ~ 0.5 莫耳。

2. 如申請專利範圍第 1 項之塗佈組成物，其中該流動性二氧化矽前驅物 (A) 的重量平均分子量為 1,500~200,000。

3. 如申請專利範圍第 1 項之塗佈組成物，其中該有機化合物 (C) 為具有至少一種選自醚基、酯基、羧基、羧基、碳酸酯基、醯胺基及羥基所成群之極性基者。

4. 如申請專利範圍第 3 項之塗佈組成物，其中該有機化合物 (C) 為分子內具有至少 3 個羥基之多元醇或醣類，或至少一個該多元醇或醣類的羥基，經酯化所得之酯。

5. 如申請專利範圍第 4 項之塗佈組成物，其中多元醇、醣或酯之該有機化合物 (C) 中，對碳之氧的原子比為 0.5 以上者。

6. 如申請專利範圍第 3 項之塗佈組成物，其中該有機化合物 (C) 為至少一種選自聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚醯胺、纖維素、聚乙烯醇、聚乙烯醚、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯醯胺及聚丙烯酸所成群之聚合物。

7. 如申請專利範圍第 1 項之塗佈組成物，其中該酸觸媒為陽離子交換樹脂。

8. 如申請專利範圍第 1 項之塗佈組成物，其中該鹼性化合物 (B) 為至少一種選自氫氧化鈉、氫氧化鉀、四烷基銨氫氧化物所成群之化合物。

9. 如申請專利範圍第 1 項之塗佈組成物，其中該鹼性化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 六、申請專利範圍

3

合物 (B) 的量，換算成與該鹼性化合物 (B) 中的該鹼性羥基及鹼性氮原子的總量時，對 1 莫耳的該流動性二氧化矽前驅物 (A) 中的矽原子而言為 0.005~0.08 莫耳。

10. 如申請專利範圍第 1 項之塗佈組成物，其中更含有用以混合該流動性二氧化矽前驅物 (A)、該鹼性化合物 (B) 及該有機化合物 (C) 之溶劑 (D)。

11. 如申請專利範圍第 10 項之塗佈組成物，其中於該溶劑 (D) 中，具有羥基且沸點為 100℃ 以上之高沸點溶劑，對該塗佈組成物之重量而言含有 5 重量% 以上。

12. 如申請專利範圍第 1 項之塗佈組成物，其中更含有對 100 重量份的該流動性二氧化矽前驅物 (A) 而言為 1~50 重量份的比率之四烷基銨鹽 (E)。

13. 如申請專利範圍第 1 項之塗佈組成物，其可使用於反射防止膜。

14. 一種多孔性二氧化矽薄膜，其特徵為由包含以下步驟：

(1) 塗佈如申請專利範圍第 1 至 13 項中任一項之塗佈組成物於基板上，形成該組成物的薄膜之步驟，但，該薄膜含有分散該鹼性化合物 (B) 及該有機化合物 (C) 所成之該流動性二氧化矽前驅物 (A)；

(2) 硬化該薄膜，藉此得到該流動性二氧化矽前驅物 (A) 轉化成二氧化矽的硬化薄膜之步驟、及

(3) 該硬化薄膜施予溶劑萃取後，由該硬化薄膜中除去該有機化合物 (C)，而得到多孔性二氧化矽薄膜的步驟

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 六、申請專利範圍 4

等之方法所得者。

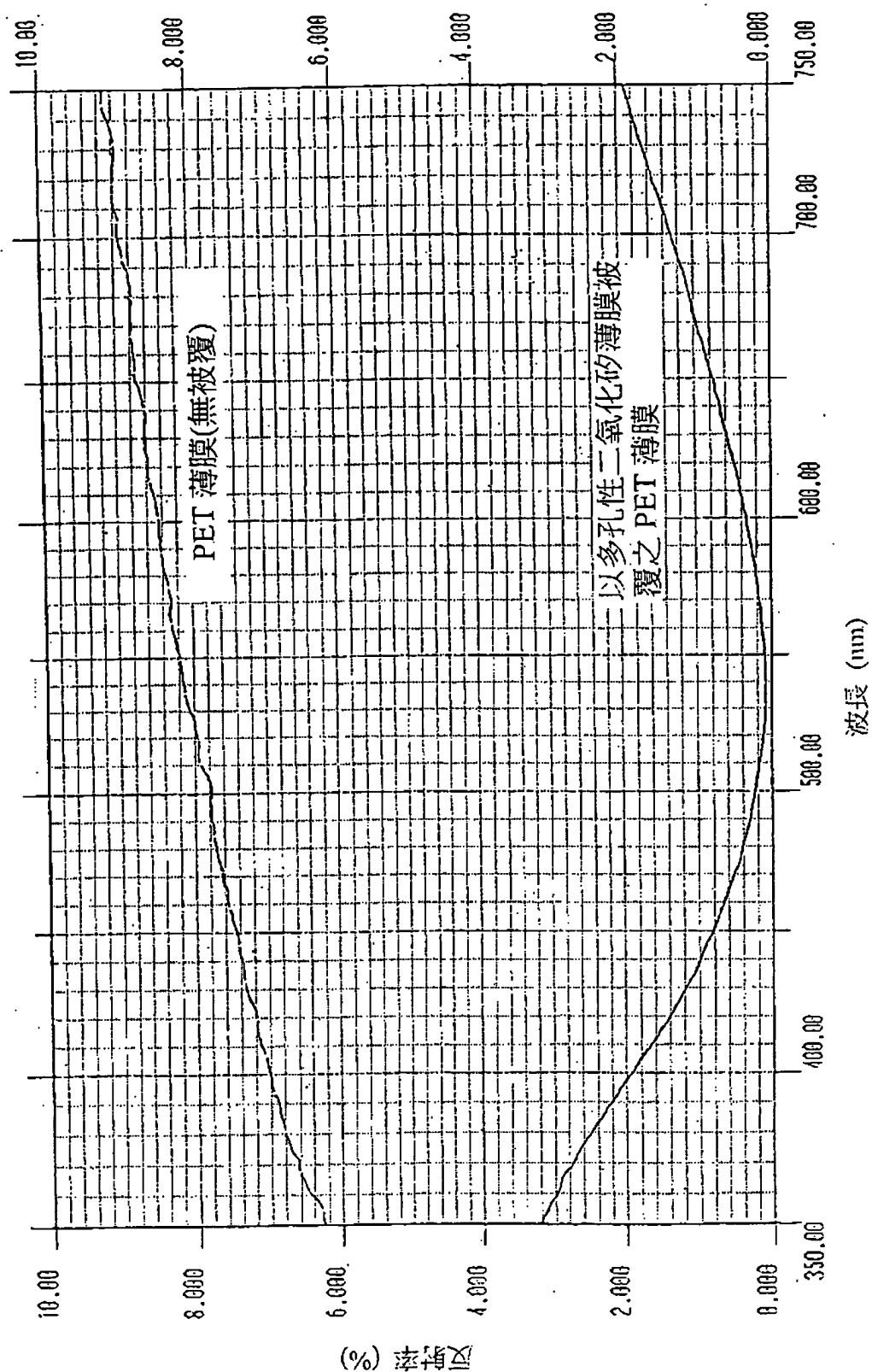
15.如申請專利範圍第 14 項之多孔性二氧化矽薄膜，其中使用於步驟（3）萃取之溶劑為極性溶劑。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

圖 1



FREE

圖 2

